CHEMICAL LIBRARY

NEUE FOLGE · BAND 143 · HEFT 7–9

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18B

Ausgegeben am 12. August 1935

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

K. v. Auwers und R. Hügel: Über gechlorte Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile 179

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer: Tieffarbige aromatische Fünfringketone. (Heteropolare, XXVII) 189

Walter Knapp-Wien: Bemerkung zur Arbeit „Die Konstitution der Phenylbenzoxanthenole und des β-Benzoxanthons von W. Dilthey, Ferd. Quint und F. Dahm 210

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena

Herman Decker und Werner Petsch: Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radikale und Leuchtsalze, die Luzigenine 211

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John und Ernst Pietsch: Chinolinderivate, XLVI. Synthese der 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäuren 236

Hanns John und Ernst Pietsch: Chinolinderivate, XLVII. 2-Phenyl-2′-amino-chinolin und 2-Phenyl-3′-amino-chinolin 243

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Haarmann und Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H.

Hans Köster: Über die Konstitution der Methyljonone 249

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John und Paul Beetz: Zur Kenntnis des Carvacrols, III 253

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von JOHANN AMBROSIUS BARTH, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

1935 erscheinen die Bände 142—144. Bezugspreis je Band RM. 15.—, mit Porto im Inland RM. 15.60, im Ausland RM. 15.70. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Als wäre eine Goldwaage mit eingebaut . .

Was alle S. & S.-Filter und -Filtrierpapiere auszeichnet, das ist das denkbar größte Gleichmaß ihrer jeweiligen Beschaffenheit. Sie garantieren eine Feinheit und Zuverlässigkeit, wie man sie sonst nur bei Arbeiten mit der Goldwaage kennt. Als Wissenschaftler dürfen und müssen Sie aber gerade soviel Feinheit und Zuverlässigkeit verlangen.

FILTRIER-PAPIERE

» vorbildlich seit über 50 Jahren «

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 143, Heft 7—9 12. August 1935

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

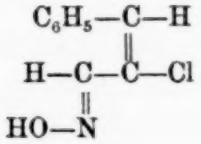
Über gechlorte Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile

Von K. v. Auwers und R. Hügel

(Eingegangen am 16. Mai 1935)

Bei einer Untersuchung über die Oxime des α- und β-Brom-zimtaldehyds waren verschiedene interessante Beobachtungen gemacht worden[1]). Um zu prüfen, ob es sich dabei um Ausnahmeerscheinungen handle, oder ob analoge Körper sich ähnlich verhalten, wurden entsprechende Versuche mit den Oximen der gechlorten Zimtaldehyde angestellt.

Der zuerst von Naar[2]) dargestellte α-Chlor-zimtaldehyd schmilzt, wie angegeben, bei 34—36°; den Schmelzpunkt seines Oxims fanden wir etwas höher als Naar, nämlich bei 161—163°, statt 157—159°. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Oxim, wie das Bromderivat, in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen ein Acetat (Schmp. 75—76°), ist also ein *syn*-Oxim. Seine Konfiguration entspricht also, da der gechlorte Aldehyd in die *cis*-Reihe gehört, der Formel



Die Umwandlung in ein Nitril durch Phosphorpentachlorid verläuft wie bei dem gebromten Oxim, d. h. es findet gleichzeitig ein Konfigurationswechsel statt, denn es entsteht dabei das Nitril der α-Chlor-*trans*-zimtsäure, das bei 33—35°

[1]) Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. **484**, 212 (1930); Auwers u. Wolter, Ann. Chem. **492**, 283 (1932).

[2]) Ber. **24**, 246 (1891).

schmilzt. Identifiziert wurde es mit Hilfe eines Vergleichspräparates, das aus α-Chlor-*trans*-zimtsäure über das Amid gewonnen worden war.

Zum Unterschied vom Bromderivat wird aber das gechlorte Oxim auch durch kochendes Essigsäureanhydrid in das *trans*-Nitril verwandelt, während das α-Brom-zimtaldoxim hierbei glatt *cis*-Nitril liefert. Die Chlorverbindung der *cis*-Reihe ist also labiler als das Bromderivat.

Es war daher mit Sicherheit zu erwarten, daß auch bei der Oxydation des gechlorten Aldehyds derselbe Vorgang eintritt, wie es tatsächlich der Fall ist, denn auch bei vorsichtigster Arbeitsweise — mit Silberoxyd in der Kälte — erhält man nicht die *cis*-, sondern die *trans*-α-Chlor-zimtsäure[1].

Bemerkenswerterweise wird jedoch beim Kochen des Oxims mit Salzsäure, also einer recht gewaltsamen Behandlung, der ursprüngliche α-Chlor-*cis*-zimtaldehyd zurückgebildet.

Der noch nicht bekannte β-Chlor-zimtaldehyd wird durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an den Phenyl-propiolaldehyd gewonnen. Er ist ein gelbes Öl, das bei 125° bis 126°/10 mm siedet. Aus dem Verhalten seiner Oxime gegen Alkali (vgl. unten) geht hervor, daß er sich vom *cis*-Zimtaldehyd ableitet. Trotzdem wird er schon durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zur β-Chlor-*trans*-zimtsäure oxydiert, gleicht also in dieser Beziehung dem α-Chlor-derivat.

Das Semicarbazon des Aldehyds schmilzt bei 208°, das Phenylhydrazon bei 148° und das p-Nitrophenylhydrazon bei 198°.

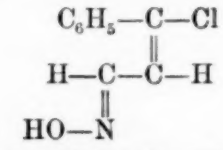
Charakteristisch für den β-Brom-zimtaldehyd ist die Bildung von 2 raumisomeren Oximen, die sich durch Natronlauge bis zu einem gewissen Grad trennen lassen. Genau dieselben Erscheinungen kehren bei der chlorierten Verbindung wieder. Auch aus ihr erhält man mit salzsaurem Hydroxylamin ein scheinbar einheitliches Oxim, das konstant bei 77° bis 78° schmilzt. Verreibt man dieses mit Natronlauge, so wird es zum Teil in ein schwer lösliches Salz verwandelt, aus

[1] Wegen dieses Verlaufes der Oxydation faßte Naar den gechlorten Aldehyd als *trans*-, den Zimtaldehyd selber aber als *cis*-Derivat auf.

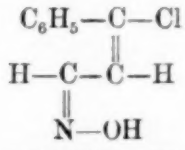
dem man *cis*-Oxim vom Schmp. 107° gewinnt, während das leichter lösliche ein Isomeres liefert, das bei 94—96° schmilzt. Das höher schmelzende Oxim wird durch Essigsäureanhydrid leicht in ein Nitril verwandelt; das Isomere liefert dagegen ein Acetylderivat (Schmp. 69,5—70,5°), das man zweckmäßig zur Reindarstellung des Oxims benutzt.

Auch darin gleichen diese Oxime den entsprechenden Bromverbindungen, daß das hochschmelzende mit Eisenchlorid eine Rotfärbung gibt, das andere aber nicht.

Beide Oxime sind gegen Lauge bei Zimmertemperatur verhältnismäßig recht beständig. Auf Grund der früher über die Bromderivate gemachten Ausführungen kann man daher den beiden Körpern folgende Formeln zuweisen:



syn-Oxim 94—96°
gibt Acetat



anti-Oxim 107°
gibt Nitril

Bei der Umwandlung in Nitril verhalten sich diese Oxime ähnlich wie das in α-Stellung gechlorte Oxim. Phosphorpentachlorid verwandelt sie restlos in das bei 31—33° schmelzende Nitril der β-Chlor-*trans*-zimtsäure, während bei der Entziehung des Wassers durch Essigsäureanhydrid ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Nitril entsteht. Das β-Chlor-*cis*-zimtsäurenitril nimmt darnach hinsichtlich seiner Beständigkeit eine Mittelstellung zwischen dem α-Chlor-nitril und den beiden gebromten Nitrilen ein. Denn jenes wird durch siedendes Essigsäureanhydrid völlig in das *trans*-Isomere übergeführt, während die beiden Bromderivate bei gleicher Behandlung ihre Konfiguration behalten.

Aus den in α-Stellung gebromten Nitrilen der *cis*- und *trans*-Zimtsäure hatte man seinerzeit durch 10-prozent. alkoholische Lauge ein β-Äthoxy-zimtsäurenitril erhalten, das anscheinend verschieden war von dem Nitril, das durch Anlagerung von Alkohol an Propiolsäurenitril entsteht, aber auch ein β-Derivat ist. Aus den Siedepunkten hatte man geschlossen, daß die erste dieser Verbindungen zur *cis*-, die andere aber zur *trans*-Zimtsäure gehöre. Was aus dem β-Chlor-

nitril und Lauge entstehen würde, war nicht mit Sicherheit vorauszusehen. Der Versuch lieferte ein β-Äthoxy-nitril, denn die Substanz wurde durch Salzsäure in ω-Cyan-acetophenon übergeführt. In seinen physikalischen Eigenschaften stimmte das Präparat annähernd mit dem früher aus den α-Brom-zimtsäure-nitrilen gewonnenen und als *cis*-Verbindung angesehenen β-Äthoxy-nitril überein, während es sich von dem vermutlichen *trans*-Derivat deutlich unterschied.

	Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$
β-Äthoxy-*trans*-zimtsäurenitril	163—165° (11″)	1,052	1,5507	+1,15	+1,25	+49 %
β-Äthoxy-*cis*-zimtsäurenitril (Mittelwerte)	152—155° (12″)	1,0575	1,5666	+1,69	+1,82	+77 %
β-Äthoxy-nitril aus β-Chlor-zimtsäurenitril	170° (22″)	1,057	1,5656	+1,66	+1,80	+81 %

Die im Vorstehenden skizzierten Beobachtungen haben im wesentlichen die Ergebnisse der an den Bromderivaten durchgeführten Untersuchung bestätigt. Abweichungen im einzelnen sind durch die geringere Stabilität der zur *cis*-Reihe gehörenden Chlorverbindungen bedingt.

Experimenteller Teil

α-Chlor-*cis*-zimtaldehyd

Man löst Zimtaldehyd in der 3-fachen Menge Chloroform auf und leitet die berechnete Menge Chlor ein. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da sonst höher chlorierte Nebenprodukte entstehen, die zum Schluß das Festwerden des Chloraldehyds verhindern. Nach dem Abdampfen des Chloroforms nimmt man den Rückstand in Eisessig auf, fügt Kaliumacetat hinzu und kocht 1 Stunde, gießt dann in Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknet über Chlorcalcium und rektifiziert. Der gechlorte Aldehyd geht bei 142—146°/12 mm über, erstarrt und wird 1-mal aus Äther+Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 34—36°, wie angegeben. Die Ausbeuten schwankten bei Verarbeitung von 20—50 g Zimtaldehyd zwischen 60 und 80% d. Th.

Oxydation. Die von Naar empfohlene Oxydation mit Chromsäure lieferte uns die α-Chlor-*trans*-zimtsäure (Schmp. 139°) nur in schlechter Ausbeute. In annähernd theoretischer Menge wurde dagegen die Säure gewonnen, als man eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit konz. Höllensteinlösung versetzte, darauf die berechnete Menge n/2-Natronlauge hinzu gab und über Nacht stehen ließ. Aus dem Filtrat von Silber schied sich beim Ansäuern die Säure rein aus.

Oxim. Man löste den Aldehyd in wenig Alkohol und fügte eine konz. Lösung der $1^1/_2$-fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins hinzu. Unter schwacher Wärmeentwicklung krystallisierte das Oxim sofort aus; nach 1-maligem Umkrystallisieren schmolz es konstant bei 161—163° (Naar, 157—159°). Von 2 n-Natronlauge wird das Oxim in der Kälte nur wenig aufgenommen; beim Erwärmen löst es sich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

Zur Darstellung eines Acetylderivates übergoß man 1 g Oxim mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid und ließ das überschüssige Anhydrid im Exsiccator über Kalk verdunsten. Es blieben Krystalle zurück, die bei 74—76° schmolzen und diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Petroläther nicht veränderten. Farblose, seidenglänzende Nadeln. Im allgemeinen leicht löslich. Ausbeute: theoretisch.

0,1594 g Subst.: 8,5 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{11}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,2

Verseifung des Oxims. Man kochte das Oxim 12 Stunden mit Salzsäure 1:1, ätherte aus, schüttelte die ätherische Lösung mit Lauge durch, trocknete und verdampfte den Äther. Der Rückstand erwies sich als der bekannte Aldehyd vom Schmp. 34—36°.

α-Chlor-*trans*-zimtsäurenitril

a) Aus dem Oxim durch Phosphorpentachlorid. Zu einer Lösung von 3,5 g Oxim in 100 ccm absolutem Äther gab man 4 g Phosphorpentachlorid. Unter schwacher Erwärmung ging dieses binnen 10 Minuten größtenteils in Lösung, der Rest erst nach längerer Zeit. Man goß auf Eis, arbeitete wie üblich auf und rektifizierte zum Schluß das Reaktionsprodukt.

Unter starkem Schäumen ging bei 128—130°/11 mm ein Öl über, während im Kolben viel Harz zurückblieb. Das Öl erstarrte beim Erkalten und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 33—35°. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus α-Chlor-*trans*-zimtsäureamid dargestellten Präparat lag bei der gleichen Temperatur. Ausbeute: 47,5% d. Th.

b) Aus dem Oxim und Essigsäureanhydrid. Man kochte 5 g Oxim 3 Stunden mit der 4-fachen Menge Anhydrid und rektifizierte dann. Wieder ging bei 128—130°/11 mm ein Öl über, das bald fest wurde. Schmelzpunkt der aus Petroläther umkrystallisierten Substanz: 33—35°. Mischschmelzpunkt desgleichen. Ausbeute: 63,5% d. Th. Bei der Destillation war ebenfalls ein Teil der Substanz verharzt.

c) Aus dem Säure-amid. Das, nach dem Verfahren von Stoermer und Bräutigam[1]) dargestellte, Amid wurde mit der 4-fachen Menge Phosphoroxychlorid 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, worauf man fraktionierte. Das entstandene Nitril stimmte im Siedepunkt und Schmelzpunkt vollkommen mit den anderen Präparaten überein.

Als man 4 g des α-Chlor-nitrils mit 25 ccm 10-prozent. alkoholischer Kalilauge versetzte, schied sich sofort Chlorkalium ab. Man filtrierte ab, kochte noch 15 Minuten und arbeitete dann in der gewöhnlichen Weise auf. Das Reaktionsprodukt war das bekannte β-Äthoxy-zimtsäurenitril. $Sdp._{12}$ 158—160°.

β-Chlor-*cis*-zimtaldehyd

Man löste 5—10 g Phenyl-propiolaldehyd in der 3-fachen Menge Eisessig und leitete bis zur berechneten Gewichtszunahme — oder ein wenig darüber — Chlorwasserstoff ein. Man kühlte dabei mit Eis und arbeitete nach Möglichkeit im Sonnenlicht, da dann die Anlagerung in 1—2 Stunden beendet war. Bei langsameren Arbeiten verschlechterte sich die Ausbeute. Man goß dann auf Eis, neutralisierte mit fester Soda, ätherte 3-mal aus, schüttelte die ätherische Lösung erst mit Bicarbonatlösung, dann mit Wasser durch und trocknete über Chlorcalcium. Bei der Rektifikation ging der Aldehyd bei 125—126°/10 mm als

[1]) Ber. **44**, 647 (1911).

gelbes Öl über. Ausbeute: 70—80% d. Th. — $d_4^{20} = 1{,}2145$; $n_{He}^{20} = 1{,}6127$.

0,2074 g Subst.: 0,1764 g AgCl.

C_9H_7OCl Ber. Cl 21,3 Gef. Cl 21,0

Oxydation. Man schüttelte den Aldehyd $1^1/_2$ Tage mit Sauerstoff, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und schüttelte mit Sodalösung durch. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schied sich eine Säure ab, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 142° schmolz und die Mischprobe mit *β*-Chlor-*trans*-zimtsäure aushielt.

Semicarbazon. Eine alkoholische Lösung vom Aldehyd und der $1^1/_2$-fach molekularen Menge salzsauren Semicarbazids und Natriumacetat ließ man einige Stunden stehen. Den Niederschlag krystallisierte man aus Alkohol um. Farblose glasglänzende Prismen vom Schmp. 208°.

0,0978 g Subst.: 16,2 ccm N (14°, 745 mm).

$C_{10}H_{10}ON_3Cl$ Ber. N 18,8 Gef. N 19,0

Phenylhydrazon. Zu einer Lösung des Aldehyds in wenig Alkohol gab man ein Gemisch gleicher Volumina von frisch destilliertem Phenylhydrazin und Eisessig. Unter starker Erwärmung fiel das Phenylhydrazon sofort aus und wurde darauf durch fraktionierte Fällung mit Wasser aus Methylalkohol gereinigt. Schwefelgelbes Pulver vom Schmp. 148°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Benzin, schwer in Petroläther.

0,0927 g Subst.: 9,0 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{15}H_{13}N_2Cl$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,1

p-Nitrophenylhydrazon. Sofort beim Zusammengießen einer alkoholischen Aldehydlösung und einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin schied sich die Verbindung ab. Kleine, orangefarbene Krystalle aus Alkohol. Schmp. 197—199°. Leicht löslich in Methylalkohol und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0,1000 g Subst.: 12,4 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_3Cl$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,2

Oxime. Zur Gewinnung des Gemisches der beiden raumisomeren Oxime löste man den Aldehyd in Alkohol, gab eine

wäßrige Lösung der $1^1/_5$-fach molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins nebst der entsprechenden Menge Soda hinzu, ließ 24 Stunden stehen und goß dann in Eiswasser. Das anfangs ölige Produkt erstarrte bald und wurde aus Petroläther unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 77—78°. Ausbeute: 80% d. Th.

Um das Gemisch zu zerlegen, löste man die Substanz in verdünnter Natronlauge auf, gab 15-prozent. Lauge hinzu, saugte das ausgeschiedene Natriumsalz ab und setzte aus ihm das *anti*-Oxim in Freiheit. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz es konstant bei 107°, erweichte jedoch bereits von 104° an etwas. Mit Ferrichlorid gab es eine Rotfärbung.

Das aus dem alkalischen Filtrat gewonnene Oxim war nicht rein. Der Versuch, es über das salzsaure Salz in eine einheitliche Verbindung überzuführen, lieferte ein Produkt, das zum größten Teil aus dem isomeren Oxim bestand, jedoch gleichfalls nicht rein war. Man übergoß daher bei einem zweiten Versuch das bei 77—78° schmelzende Gemisch mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid und ließ im Exsiccator über Kalk eindunsten, bis keine Abnahme der Flüssigkeitsmenge mehr zu beobachten war. Das aus öldurchtränkten Krystallen bestehende Reaktionsprodukt strich man auf Ton und krystallisierte die feste Substanz, die das Acetylderivat des *syn*-Oxims darstellte, aus Benzin um. Derbe, glasglänzende, schief abgeschnittene Prismen vom Schmp. 69,5—70,5°. Leicht löslich in Alkoholen und Benzol.

0,1184 g Subst.: 6,4 ccm N (12°, 745 mm).

$C_{11}H_{10}O_2NCl$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,3

Zur Verseifung verrieb man das Acetat mit Alkohol, fügte wenig 2n-Natronlauge hinzu und ließ das Gemisch 15 Minuten stehen. Beim Ansäuern schied sich das *syn*-Oxim aus, das bei 94—96° schmolz und diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Petroläther beibehielt. Ein Gemisch etwa gleicher Teile beider Oxime schmolz bei ungefähr 65°. Das *syn*-Oxim krystallisiert in hellgelben Nadeln. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Benzol, schwer in Benzin und Petroläther. Auf Zusatz von Eisenchlorid tritt keine Rotfärbung auf.

0,0610 g Subst.: 4,1 ccm N (13°, 743 mm).

C_9H_8ONCl Ber. N 7,7 Gef. N 7,7

Das Öl, das neben dem Acetat entstanden war, zog man mit Äther aus dem Tonteller aus und destillierte es. Bei 158—164°/21 mm ging es über und wurde beim Impfen mit β-Chlor-*trans*-zimtsäure-nitril zum größten Teil fest.

Um zu prüfen, wie leicht oder schwer die beiden Oxime an Laugen Chlorwasserstoff abgeben, löste man je 0,3 g in 5 ccm Alkohol, gab 5 ccm einer 5-prozent. alkoholischen Kalilauge hinzu, pipettierte in Zeiträumen von 5 Minuten jeweils 2 ccm heraus und titrierte nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit Silbernitrat und Rhodankalium. Es ergab sich, daß beide Oxime dabei so gut wie gar nicht angegriffen wurden.

β-Chlor-*trans*-zimtsäure-nitril

Das Mischoxim vom Schmp. 77—78° wurde in der bekannten Weise in Äther mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt siedete bei 143—146°/12 mm, erstarrte und schmolz roh bei 22°. Genau so verhielt sich ein Vergleichspräparat, das man aus dem Amid der β-Chlor-*trans*-zimtsäure und Phosphoroxychlorid gewann. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der Schmelzpunkt des Nitrils bei 31—33° konstant. — $d_4^{20} = 1{,}1955$; $n_{He}^{20} = 1{,}6040$.

0,1442 g Subst.: 10,7 ccm N (15°, 749 mm).

C_9H_6NCl Ber. N 8,6 Gef. N 8,5

Als man das Oximgemisch mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid kochte, entstand ein Produkt, aus dem durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Petroläther gleichfalls das Nitril vom Schmp. 31—33° gewonnen werden konnte. Bei der erneuten Destillation der Mutterlauge fing man eine Fraktion vom 136—144°/12 mm auf, und eine zweite von 144° bis 152°/12 mm. Diese erstarrte beim Impfen mit festem Nitril; die erste blieb flüssig und stellte offenbar ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Nitril dar. Dafür sprach vor allem auch das Verhalten gegen alkoholische Lauge, an die das feste Nitril binnen 25 Minuten fast alles Chlor abgab, während das flüssige Produkt erheblich langsamer Chlorwasserstoff abspaltete.

β-Äthoxy-zimtsäure-nitril

1,6 g β-Chlor-zimtsäure-nitril versetzte man mit 10 ccm 10-prozent. alkoholischer Kalilauge, worauf sofort Chlorkalium ausfiel. Durch das Filtrat leitete man Wasserdampf, nahm das übergegangene Öl in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte.

$Sdp._{22} = 170^0$. — $d_4^{18,3} = 1,0584$. — $n_\alpha = 1,55879$, $n_{He} = 1,56655$, $n_\beta = 1,58777$ bei 18,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{11}ON$ (173,10)	49,91	50,27	1,15
Gef.	52,79	53,39	2,08
E M	+2,88	+3,12	+0,93
E Σ	+1,66	+1,80	+ 81%

Durch Digestion mit konz. Salzsäure entstand eine Substanz, die nach dem Umkrystallisieren bei 92° schmolz und durch Mischprobe als ω-Cyanacetophenon erkannt wurde.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Tieffarbige aromatische Fünfringketone

[Heteropolare, XXVII [1])]

Von **W. Dilthey, I. ter Horst** und **W. Schommer**

(Eingegangen am 19. Juni 1935)

Vor einigen Jahren gelang es W. Dilthey und F. Quint[2]) als einfachste Methode der Herstellung von Tetracyclon[3]) (I) die Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon aufzufinden, die in alkoholisch-alkalischer Lösung glatt und in guter Ausbeute verläuft.

In der Folgezeit zeigte sich, daß die letztgenannte Methode allgemeiner Anwendung fähig ist[4]), da von sämtlichen untersuchten Benzilen nur das 4,4′-Tetramethyl-diaminobenzil nicht zu kondensieren war, entsprechend der Beobachtung von Staudinger und Stockmann[5]), die auch keine Reaktion der CO-Gruppen bei diesem doppelseitig positivierten Benzil mehr feststellen konnten.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß auch kondensierte Benzilabkömmlinge wie Phenanthrenchinon (II), ferner Acenaphthenchinon (III), Aceanthrenchinon (IV) ebenso leicht und glatt wie Benzil sich mit Dibenzylketon unter Austritt von 2 Molekeln Wasser zu tieffarbigen Cyclopentadienonderivaten kondensieren lassen, die in der Tabelle (A) zusammengestellt

---

[1]) XXVI. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **142**, 177 (1935).

[2]) Dies. Journ. [2] **128**, 139—149 (1930).

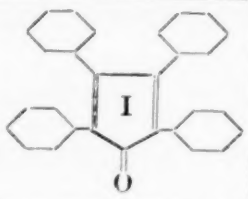
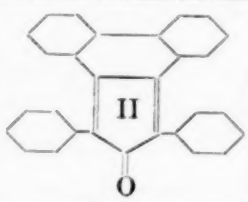
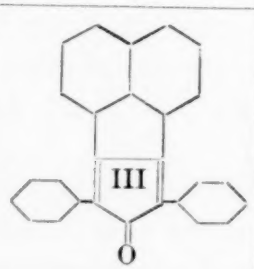
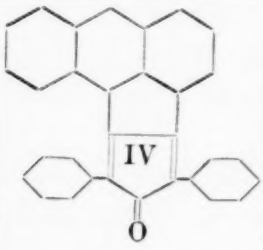
[3]) Tetracyclon = Tetraphenylcyclopentadienon.

[4]) Vgl. W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum u. W. Schommer, Heteropolare, XXIV. Dies. Journ. [2] **141**, 331 (1934).

[5]) Ber. **42**, 3489 (1909).

Tabelle A

Cyclopentadienonderivate, aus Dibenzylketon und 1,2-Diketonen dargestellt

Dibenzylketon mit		Fp.	Eigenfarbe	auf Ton	Lösungsfarbe in Benzol	Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4
Benzil		218°	violettschwarz	schwarzviolett	rot (violettstichig)	violettblau
Phenanthrenchinon		273°	grünschwarz	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün
Acenaphthenchinon		289 bis 290°	blauschwarz	schwarz	violettblau	tiefrotviolett
Aceanthrenchinon		284 bis 285°	schwarz	schwarzbraun	grünlichbraun	violettblau

sind. Da die genannten Benzile gleichzeitig o-Chinone sind, wurden auch solche in bezug auf Kondensationsfähigkeit geprüft und es gelang z. B. β-Naphthochinon mit Dibenzylketon ebenfalls zu einem tieffarbigen Produkt zu kondensieren. Damit dürfte wahrscheinlich sein, daß die genannte Reaktion allgemeinen Charakter hat und auf alle aromatischen 1,2-Diketone übertragbar ist. Daß aliphatische Diketone, wie Diacetyl, kein eindeutiges Resultat liefern würden, war vorauszusehen, da diese Diketone mit alkoholischem

Alkali selbst schon in anderer Richtung weitgehend verändert werden.

Die Reaktion zum tieffarbigen Tetracyclon verläuft quantitativ und mit vorzüglicher Ausbeute nur in der Hitze mit überschüssigem alkoholischem Alkali. Versucht man die Kondensation in der Kälte, so entsteht ein farbloser Körper, der ein Hydrat des schwarzen Ketons ist.

Phenanthrenchinon und Dibenzylketon

Als die Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon untersucht wurde, zeigte sich folgendes: In der Hitze erhielt man unter Bedingungen, die im experimentellen Teil genau beschrieben sind, das grün-schwarze Phencyclon (II). In der Kälte jedoch wurde ein farbloses Produkt erhalten, das der Analyse nach das Hydrat (V) sein muß. Auch läßt es sich der Formel entsprechend sehr leicht, z. B. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das grün-schwarze Keton (II) überführen. Trotzdem gelang es, die OH-Gruppe durch Acetylierung nachzuweisen, indem das Hydrat (V) beim Kochen mit Eisessig in das Acetylderivat (IX) überging. Dieses schmilzt gut und scharf zwischen 248 und 251°, gibt aber im Schmelzfluß Essigsäure ab und geht in (II) über.

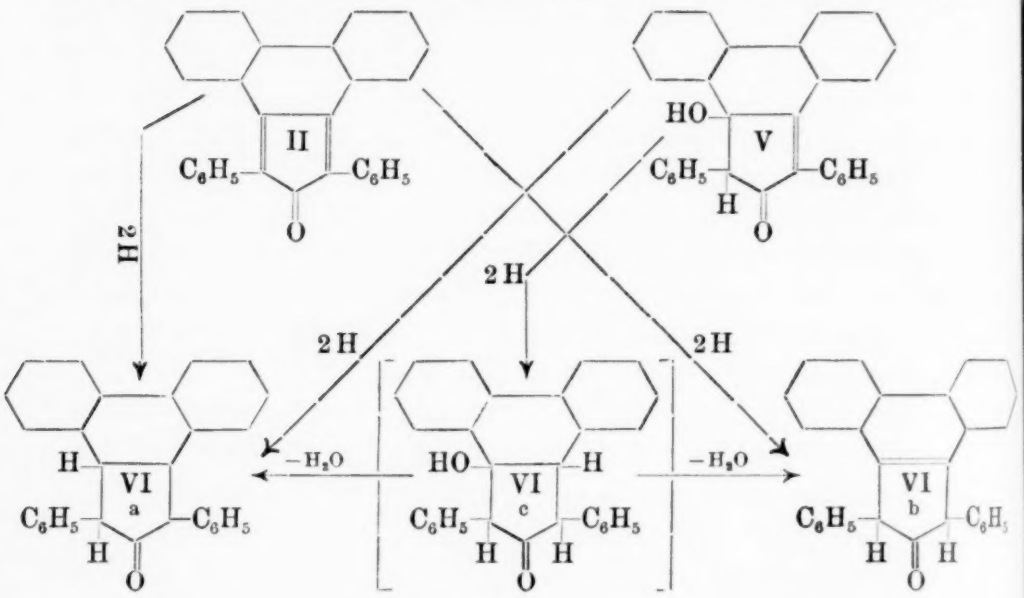
Rajendra Nath Sen und Jatindra Lal Nandi[1]) wollen aus Phenanthrenchinon und Dibenzylketon in Benzollösung mit alkoholischem KOH ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 102—103° und gelber Farbe erhalten haben, dem sie als wahrscheinlich die Formel (V) zuerteilen. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, nach Vorschrift die Kondensation jener Komponenten zu erreichen. Immer wurde aber, neben viel Ausgangsmaterial, ein zunächst zwar schwachgelbes, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol jedoch weißes krystallines Produkt erhalten, das bei 226° unter rotvioletter Färbung schmolz und mit dem schon früher aus den gleichen Komponenten in Alkohollösung erhaltenen Körper (V) identisch war. Ein Körper vom Schmp. 102—103° wurde nicht erhalten. Da er aber sicher die angegebene Struktur nicht haben kann, wurde nach ihm nicht weiter gesucht.

[1]) Chem. Zentralbl. **1932**, I, 1526.

Reduktion des Phencyclons (II) und seines Hydrates

Dihydrokörper des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen-)cyclopentadienons (VII)

Sowohl das grün-schwarze Keton (II) als auch sein Hydrat (V) nehmen leicht 1 Mol. Wasserstoff auf und gehen dabei in ein und denselben Dihydrokörper über, der bei 314° schmilzt und vollständig farblos ist. Da er sich durch oxydierende Mittel wieder in Phencyclon verwandeln läßt, entspricht er vollständig dem Dihydrokörper des Tetracyclons[1]. Fraglich bleibt lediglich die Stellung der beiden H-Atome in der Molekel. Folgende beiden Formeln (VIa u. VIb) die beide ein farbloses Produkt erwarten lassen, kommen in Betracht:



Geht man von Formel II des grün-schwarzen Ketons aus, so führt eine 2,3-Addition zu VIa, eine 2,5-Addition jedoch zu VIb. Reduziert man die Hydratform V, so würde der direkte Ersatz von OH durch H zu VIa führen. Kommt jedoch ein Zwischenprodukt VIc in Frage (Anhaltspunkte wurden dafür nicht gefunden), so können beide Formen VIa und VIb resultieren, je nachdem wie Wasser abgespalten wird.

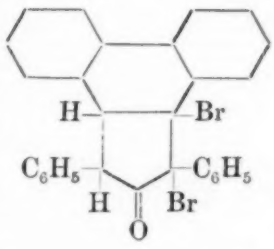
Der Dihydrokörper entsteht, wie im experimentellen Teil erwähnt, auch gern als Nebenprodukt (das aber zum Haupt-

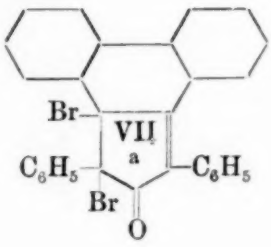
[1]) Vgl. W. Dilthey, W. Braun u. O. Trösken, Heteropolare, XXIII. Dies. Journ. [2] **139**, 1 (1933).

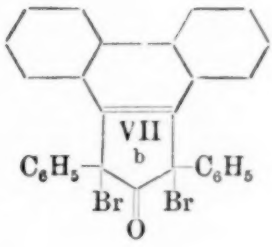
produkt werden kann) bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Dibenzylketon, wenn man mit überschüssigem alkoholischen Alkali längere Zeit kocht, wobei der Alkohol wohl als Reduktionsmittel anzusehen ist. Diese Bildungsweise darf als Beweis für die Stabilität dieses Dihydrokörpers, nicht aber für seine Konstitution bewertet werden.

Bromderivate

Die Frage nach der Haftstelle der H-Atome im Dihydrokörper (VIa oder b) wurde durch Einwirkung von Brom — eine Einführung von Chlor mittels PCl_5 war nicht zu erreichen — auf diesen Dihydrokörper zu entscheiden versucht. Dabei erhält man ein Dibromderivat, das durch Additon hätte entstanden sein können (vgl. nebenstehende Formel). Indessen zeigte sich, daß dasselbe Dibromprodukt auch aus dem grün-schwarzen Keton (II) durch Addition von Brom entsteht, demnach 2 H-Atome weniger haben muß und nun auch wieder die Bromatome in 2,3-Stellung oder in 2,5-Stellung (IXa u. IXb) tragen kann.





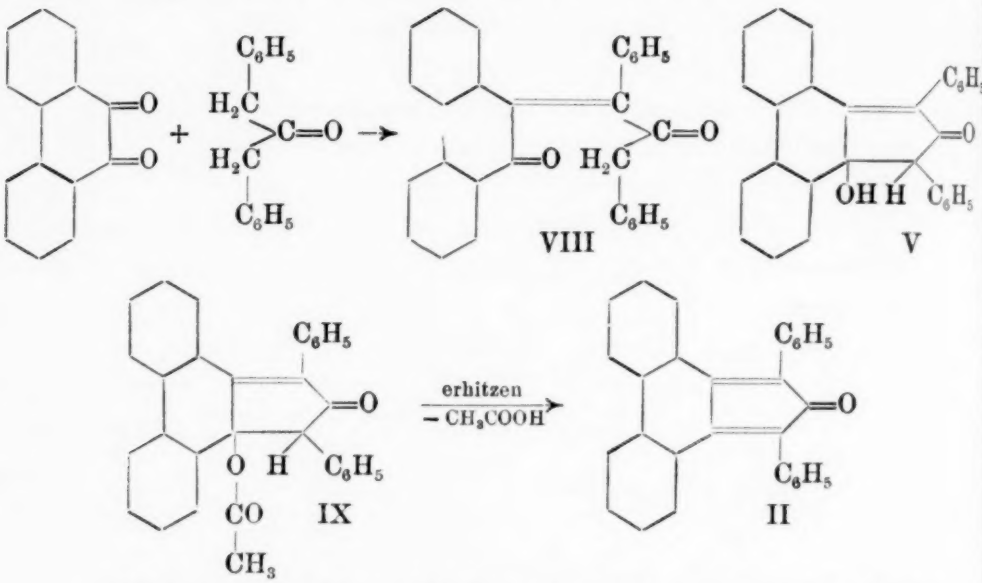


Hydrate des 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-cyclopentadienons

Arbeitet man bei der Kondensation von Phenanthrenchinon und Dibenzylketon in der Kälte, so erhält man nicht das grün-schwarze Keton (II), sondern einen farblosen Körper, der eine Molekel Wasser mehr enthält als jener.

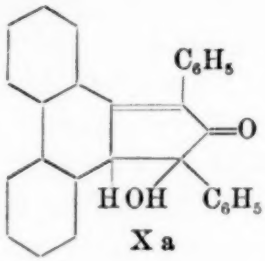
Man würde zunächst annehmen, daß die Kondensation nur einseitig stattgefunden habe und der Substanz die Formel (VIII) beilegen. Da die Substanz jedoch farblos ist, ist es möglich, daß der Fünferring sich doch bereits gebildet hat und Formel (V)

die Eigenschaften des Körpers besser wiedergibt. Für die letztgenannte Annahme spricht besonders die leichte Acetylierungsmöglichkeit, die zum O-Acetylderivat (IX) führt. Dieses wird beim Erhitzen schon vor dem Schmelzpunkt grün und gibt beim Schmelzen unter Essigsäureverlust das grün-schwarze Keton (II), alles Eigenschaften, die mit der offenen Formel (Xa) schwer vereinbar sind. Allerdings geht das freie Hydrat selbst beim Schmelzen nicht unmittelbar in das grün-schwarze Keton über, sondern bildet eine dunkelviolettrote, bald durch Zersetzung braun werdende Schmelze. Aber diese Erscheinung läßt sich auch wohl von der Formel (Xb) aus verstehen, die sich beim Schmelzen unter H-Wanderung öffnen könnte zu (Xa), eine Möglichkeit, die dem Acetylderivat versagt ist.

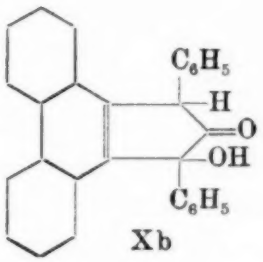


Daß das farblose Hydrat (V) und auch sein Acetylderivat (IX) mit konz. Schwefelsäure dieselbe dunkelgrüne Halochromie gibt, wie das grün-schwarze Keton (II) selbst, ist kein Hindernis für die Formel V, da dieses Hydrat (Schmelzpunkt 226°) nicht als das Carbinol der den grünen Salzen zugrunde liegenden Pseudobase aufzufassen ist. Löst man nämlich (II) in konz. Schwefelsäure und filtriert durch eine Glasnutsche auf Eis, so fällt ein farbloser Körper aus, der ebenfalls ein Hydrat ist, aber nicht identisch mit dem vorher beschriebenen, da sein, übrigens sehr von der Art des Erhitzens abhängiger, Schmelzpunkt erheblich höher liegt. Es

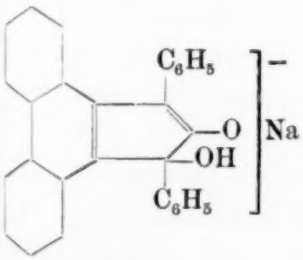
liefert ebenfalls leicht ein Acetylderivat (XIa oder b), welches ebenfalls von dem unter (IX) formulierten verschieden ist. Wenn man ein Hydrat der CO-Gruppe außer Betracht läßt, kommen als mögliche Formeln für dieses Hydrat Xa und Xb in Frage, zwischen denen vorläufig nicht entschieden werden kann. Man wird Xb den Vorzug geben, weil diese ein reaktionsfähiges H-Atom hat (Enolform Xc) und damit eine Reaktion erklärt, die allen diesen Körpern VIII bis XI gemeinsam ist und auch vom grün-schwarzen Keton (II) gegeben wird. Diese Verbindungen geben nämlich, in Pyridinlösung mit Na-methylat oder starker Natron- oder Kalilauge versetzt, eine gelbrote Farbe bzw. Ausscheidung, die wenig beständig erscheint. [Nur das Hydrat V (Schmp. 226°) und sein Acetylderivat IX verhalten sich etwas abweichend, indem vor der gelbroten Phase eine nur kurze Zeit sichtbare dunklere sich einschiebt.] Hier dürfte ein gelbrotes Na-Salz vorliegen, das sich aus (II) durch einfache Addition, aus den Hydraten durch Substitution bildet (Xc).



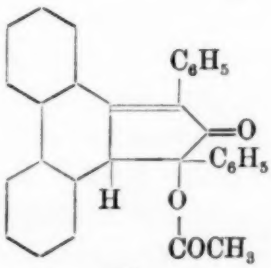
Xa



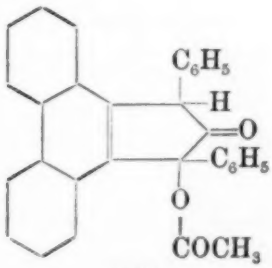
Xb



Xc



XIa

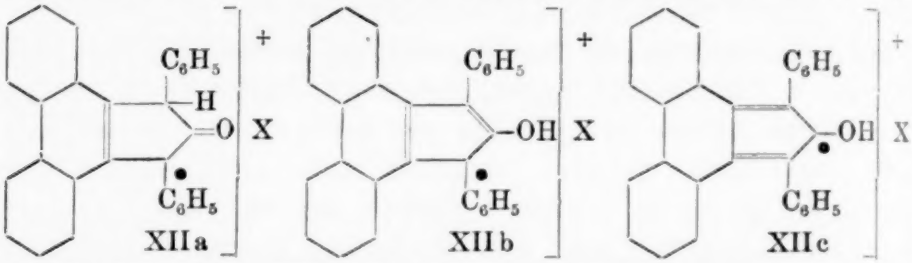


XIb

Versetzt man diese rote Lösung mit Wasser, so fällt das schwarze Keton vermischt mit einem farblosen Körper wieder aus. Läßt man das alkoholische Alkali länger einwirken eventuell unter Erwärmen, so erhält man einen farblosen Körper, der aber nicht das Hydrat, sondern wahrscheinlich der Dihydrokörper ist.

Eigenfarbe und Halochromie

Phencyclon (II) löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner, recht intensiver Farbe. Da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, feststeht, daß die den Salzen zugrunde liegende Pseudobase nicht der Formel (V) mit der OH-Gruppe am 3-C-Atom, sondern der Formel Xa oder Xb entspricht, muß in den Salzen als Zentralatom des positiven Ions C-Atom 2 bzw. 5 angenommen werden. Als Formeln für diese dunkelgrünen, bis jetzt nicht isolierten, Salze kommen daher folgende Formeln XIIa, b und c in Betracht, wobei XIIa der Keto-



Carbinolform Xb, XIIb der Enolform Xc entsprechen würde. Mit XIIa würde das tiefe Grün der Salze gut harmonieren (negativierendes Auxochrom >C=O unmittelbar am Zentralatom). Natürlich ist auch Formel XIIc nicht ausgeschlossen.

Um den Einfluß der Substitution im Phenanthrenkern auf die Halochromie kennenzulernen, wurden eine Reihe von Phenanthrenchinonderivaten mit OCH_3-, NO_2- und NH_2-Gruppen mit Dibenzylketon kondensiert. Hierbei zeigte sich, daß Nitrophenanthrenchinone sich nur bis zur Hydratstufe kondensieren lassen. Da die Hydrate jedoch dieselbe Halochromie zu geben pflegen wie die tieffarbigen Ketone selbst, wurden sie mit in die folgende Tabelle B aufgenommen.

Wie man sieht, ist der Einfluß der Substituenten auf die Eigenfarbe recht gering oder schwach hypsochrom, auf die Halochromie etwas deutlicher hypsochrom, und zwar scheint es wenig auszumachen, ob sich der Substituent in p-Stellung entweder zur Biphenylverknüpfungsstelle oder zur 3-Stellung des 5-Ringes befindet. Am geringsten ist der Einfluß des Broms in XIX, der bei der Eigenfarbe unmerklich ist, bei der Halochromie aber deutlich erkennbar wird.

Diese Farberscheinungen bei der Salzbildung sprechen gegen die Annahme eines positiven Pols in 3- bzw. 4-Stellung

Tabelle B

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-)biphenylen-cyclopentadienon, Derivate, Hydrate

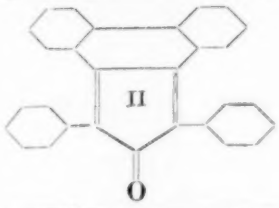
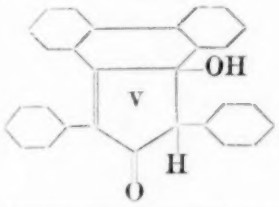
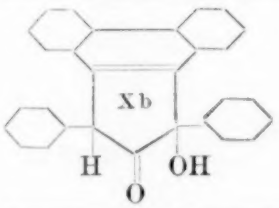
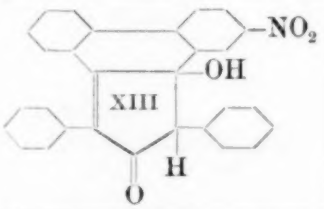
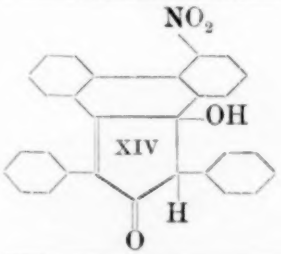
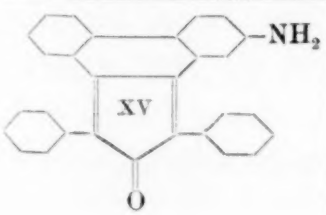
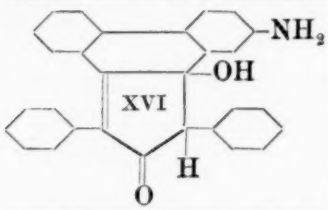
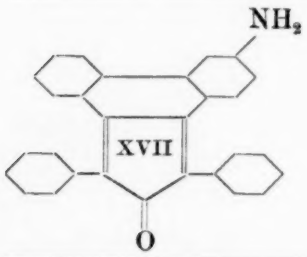
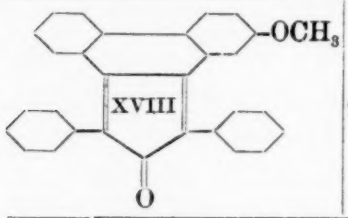
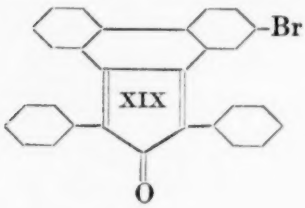
Formel	Schmp.	Eigenfarbe	Auf Ton	Farbe in konz. H_2SO_4
 II	273°	grünschwarz	dunkelgrün	tief dunkelgrün
 V	226°	farblos	—	
 Xb	248°	farblos	—	
 XIII	273°	fast farblos	—	zunächst dunkelgrün, dann blau
 XIV	256—257°	fast farblos	—	zunächst grünblau, dann blau
 XV	281°	schwarz	blauschwarz	tiefblau

Tabelle B (Fortsetzung)

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-)biphenylen-cyclopentadienon, Derivate, Hydrate

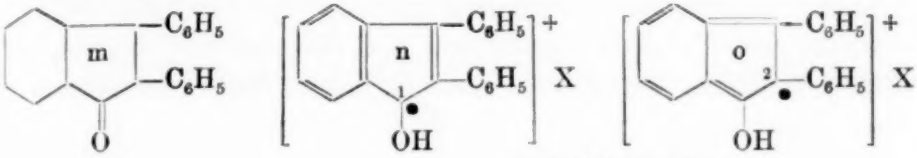
Formel	Schmp.	Eigenfarbe	Auf Ton	Farbe in konz. H_2SO_4
 XVI	247°	gelb	gelb	tiefblau
 XVII	275°	schwarz	blauschwarz	tiefblau
 XVIII	271—272°	dunkelgrün	dunkelgrün	blaugrün
 XIX	248—252°	schwarzbraun	dunkelgrün	zunächst schwachgrün, dann blaugrün

des Fünfringes, wären aber mit Formeln, die das ionoide C-Atom in 2-Stellung annehmen, durchaus vereinbar.

Die in der Phenanthrenreihe gewonnenen Erfahrungen stimmen demnach vollkommen mit denen in der Benzilreihe überein[1]), in welcher entsprechend der Wirkung eingeführter Substituenten auf die Halochromie als Zentralatom des positiven Ions nur das C-Atom der 2-Stellung in Frage kommen kann.

[1]) W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum u. W. Schommer, dies. Journ. [2] **141**, 331 (1934).

Diese Vorstellung auf die Eigen- und Salzfarbe des 2,3-Diphenylindons (m) übertragen, löst auch hier einen scheinbaren Widerspruch.



rot gelbstichig grün

Das hellrote Diphenylindon (m) zeigt nämlich eine gelbgrüne Halochromie mit konz. Schwefelsäure, erleidet also im Gegensatz zu der Reihe des Tetracyclons bei der Salzbildung einen erheblichen bathochromen Effekt. Würde man den Salzen die Formel (n) geben mit dem C-Atom (1) als Zentralatom, so wäre diese anomale Wirkung unverständlich.

Sie wird aber begreiflich, ja ist direkt zu erwarten bei der Formulierung (O), in welcher das 2-C-Atom als heteropolar angenommen ist, denn dadurch wird zwangsläufig der Benzobenzolkern o-chinoide Form annehmen, in das konjugierte System mit einbezogen werden und somit die Zahl der auf das Zentralatom (•) in (o) zur Wirkung kommenden konjugierten, ortig ungesättigten C-Atome erhöhen und damit bathochrom wirken müssen.

Beschreibung der Versuche

Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon

a) In der Kälte

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o′-biphenylen)-cyclopentenolon (Tab. B, V)

5 g feinpulverisiertes Phenanthrenchinon und 5 g Dibenzylketon wurden in 125 ccm Äthylalkohol aufgeschlämmt und langsam alkoholische Kalilauge (1 g KOH auf 4 g Äthyl- oder Methylalkohol) zugegeben. Unter Dunkelfärbung der Reaktionsflüssigkeit begann das Phenanthrenchinon in Lösung zu gehen. Es wurde nun tropfenweise so lange alkoholische Kalilauge zugesetzt, bis alles Phenanthrenchinon gelöst war. Nach einiger Zeit (beim Umschütteln schneller), schieden sich schwach gefärbte Krystalle ab, die abgesaugt, mit Äthylalkohol gewaschen und getrocknet wurden. Aus reinem Benzol mehrmals um-

krystallisiert, resultierten schließlich große, quaderförmige, fast farblose Krystalle vom Schmp. 226°. Beim Schmelzen wird der Körper rotviolett. Durch weitere Behandlung in alkoholischer Lösung mit alkoholischem KOH in der Hitze konnte der schwarze Kondensationskörper vom Schmp. 273° (vgl. weiter unten) erhalten werden. Seine Pyridinlösung wird mit Na-Methylat zuerst veilrot, das aber bald in Gelbrot und Gelb übergeht.

0,1042, 0,1124 g Subst.: 0,3319, 0,3568 g CO_2, 0,0478, 0,0518 g H_2O.

$C_{29}H_{20}O_2$	Ber. C 86,9	H 5,0
	Gef. „ 86,9, 86,6	„ 5,1, 5,2

Acetylderivat des Hydratkörpers (V) (Formel IX)

Wurde das in vorigem Versuch erhaltene Produkt statt aus Benzol aus Eisessig umkrystallisiert, so wurde ein weißes, krystallinisches Produkt erhalten, das bei 250—251° unter Grünfärbung durchschmolz. (Von etwa 200° an war schon eine schwache Grünfärbung zu erkennen, das Bad wird zweckmäßig auf 220° vorgewärmt.) Es zeigte sich schließlich, daß der Körper das Acetylderivat des oben erhaltenen Monohydrates vom Schmp. 226° war. Beim Schmelzen gab er nämlich Essigsäure ab (Geruch und Lackmusreaktion), und aus der Schmelze konnte nach Umkrystallisieren aus Benzol das schwarze Keton (II) erhalten werden. In Pyridinlösung ergaben sich mit Alkali dieselben Farbenerscheinungen wie bei dem vorstehend beschriebenen Hydrat. Versetzt man die erwärmte Lösung mit Wasser, so fällt ein farbloser Körper aus, der reichlich mit schwarz-grünem Keton vermischt ist.

0,1406, 0,1143 g Subst.: 0,4324, 0,3510 g CO_2, 0,0654, 0,0527 g H_2O.

$C_{31}H_{22}O_3$	Ber. C 84,1	H 5,0
	Gef. „ 83,9, 83,8	„ 5,2, 5,1

Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon

b) In der Hitze

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (Tab. A, II)

Versetzt man ein in Äthylalkohol aufgeschlämmtes äquimolekulares Gemisch der Komponenten nach dem Erhitzen bis zum Sieden mit alkoholischem Alkali bis zur alkalischen Reaktion und kocht dann noch kurze Zeit, so zeigt sich, daß

neben einem schwarzen Körper noch ein weißer sich gebildet hatte. Da die beiden Körper wegen der fast gleichen Löslichkeit in Lösungsmitteln schwer zu trennen waren, wurde versucht, die Entstehung des weißen Körpers zu verhindern, was auf folgende Weise gelang: 5 g Dibenzylketon und 5 g Phenanthrenchinon wurden in 130 ccm Äthylalkohol aufgeschlämmt und zunächst bei Zimmertemperatur mit wenig alkoholischem Alkali versetzt. Es bildete sich dabei das oben beschriebene Hydrat. Nun wurde auf dem Wasserbad erwärmt und unter häufigem Umschütteln tropfenweise mehr alkoholisches Alkali zugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit nahm eine noch dunklere Farbe an, das helle Hydrat wurde zunächst schmutzig grün und auf weiteren tropfenweisen Zusatz von Alkali begann schließlich die Abscheidung schwarzer Krystalle. Jetzt wurde unter Umschütteln noch eben aufgekocht und dann erkalten gelassen. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol wurden schöne schwarze Krystalle erhalten, die fast analysenrein waren. Die Ausbeute betrug 90% d. Th. Aus Toluol umkrystallisiert, lag der Schmelzpunkt der reinen Substanz bei 273°. Mit konz. Schwefelsäure gab der Körper eine dunkelgrüne Halochromie. Die Pyridinlösung wird mit Na-Methylat gelbrot, dann gelb. Durch Versetzen der Pyridinlösung mit Wasser fällt ein Gemisch von schwarzem Keton und farblosem Körper aus.

0,1218 g Subst.: 0,4059 g CO_2, 0,0519 g H_2O.

$C_{29}H_{18}O$	Ber. C 91,1	H 4,7
	Gef. „ 90,9	„ 4,8

Carbinol (Tab. B, Xb)

Eine Lösung des schwarz-grünen 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienons in konz. Schwefelsäure wurde unverzüglich auf Eis filtriert. Es schied sich ein farbloser Körper aus, der aus Benzol umgelöst, zunächst zwischen 235 und 245° unter Zersetzung schmolz. Da die Schmelze dunkelgrün war, mußte ein Hydrat des schwarz-grünen Ketons vorliegen und der Schmelzpunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängen. Man beobachtet denn auch bei langsamem Erhitzen bereits von 200° an leichte Grünfärbung, wobei erheblich tiefere Schmelzpunkte gefunden wurden. Die Schmelze ist zunächst

grün und wird bald durch Zersetzung braun, wie übrigens beim schwarz-grünen Keton auch. In Pyridinlösung schlägt durch Na-Methylat die Farbe sofort nach Gelbrot um. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit der dunkelgrünen Halochromie des schwarz-grünen Ketons. Von dem vorher beschriebenen Hydrat (V) ist dieses Hydrat sicher verschieden.

0,0396 g Subst.: 0,1260 g CO_2, 0,0174 g H_2O[1]). — 4,920 mg Subst.: 15,710 mg CO_2, 2,200 mg H_2O[2]).

$C_{29}H_{20}O_2$	Ber. C 87,0	H 5,0
	Gef. „ 86,8, 87,1	„ 4,9, 5,0

Acetylderivat (XIa oder XIb)

Das voranstehend beschriebene Carbinol wurde mit wenig Acetanhydrid etwa 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Die aus der klaren Lösung nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle waren nach dem Umlösen aus Eisessig oder Benzol farblos. Der Schmelzpunkt war erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Acetanhydrid konstant bei 255—256° (rasch erhitzt). Eine Mischprobe mit dem oben beschriebenen Acetylderivat (Schmp. 248—251°) schmolz bei 234°.

0,03592 g Subst.: 0,11050 g CO_2, 0,01539 g H_2O[3]).

$C_{31}H_{22}O_3$	Ber. C 84,1	H 5,0
	Gef. „ 83,9	„ 4,8

Kondensation von Dibenzylketon mit Phenanthrenchinon

c) In der Hitze mit überschüssigem alkoholischem Alkali

Dihydrophencyclon (VIb)

Bei der Kondensation dieser Stoffe trat, wenn sie in der Hitze vorgenommen wurde, wie bereits im vorigen Versuch (b) erwähnt, neben dem schwarzen Kondensationsprodukt ein weißer Körper auf. Dieser wurde in größerer Ausbeute leicht erhalten, wenn man die Komponenten mit viel alkoholischem Alkali längere Zeit in Alkohollösung zum Sieden erhitzte. Er stellt der Analyse nach ein Reduktionsprodukt des schwarzen

---

[1]) Die Analyse verdanke ich Herrn Dr. Quint, Bonn.
[2]) Analyse von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin.
[3]) Die Analyse verdanke ich Herrn cand. chem. Schmidt, Bonn.

Ketons dar. Die Ausbeute war allerdings fast immer gering, da meistens mehr oder weniger große Mengen des schwarzen Ketons beigemengt waren, das nur durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig oder Benzol abgetrennt werden konnte. Um die Beimengung des schwarzen Ketons zu vermeiden, wurde wie folgt verfahren:

5 g Phenanthrenchinon und 5,5 g Dibenzylketon wurden in 300 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze 5 ccm alkoholisches Alkali zugegeben. Es fiel sofort der schwarze Körper aus, der jedoch bei weiterem Erhitzen nach und nach verschwand. Nach 5—6-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rückfluß wurde heiß filtriert und als Rückstand ein fast reines, weißes Produkt erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren (Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther) ganz rein war (2,5 g). Nadelförmige Krystalle mit Seidenglanz vom Schmp. 314—315° (im Cu-Block) unter vorherigem Gelbwerden. In konz. Schwefelsäure zeigt sich in der Kälte keine Farberscheinung, beim Erwärmen tritt blaue, bald in Braun übergehende Farbe auf. In Pyridinlösung ergibt sich mit Na-Alkoholat zunächst eine orange Färbung, die bald nach Gelb zurückgeht.

0,2041, 1,1323 g Subst.: 0,6761, 0,4383 g CO_2, 0,0942, 0,0629 g H_2O.

$C_{29}H_{20}O$	Ber. C 90,6	H 5,2	
	Gef. „ 90,3, 90,4	„ 5,2, 5,3	

Dieser Körper ist demnach ein Reduktionsprodukt des schwarzen Ketons, wie auch durch folgende Versuche bestätigt wird.

Reduktion des grün-schwarzen Ketons (II) mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor im Bombenrohr

3 g grün-schwarzes Keton, 4 g roter Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure wurden in einem Bombenrohr 6 Stunden lang auf 165° erhitzt und dann mit Eisessig ausgezogen. Aus Eisessig umgelöst schied sich ein weißes Produkt ab, das aus Benzol mit Ligroin gefällt schöne weiße Krystallnadeln vom Schmp. 314—315° ergab. Ein Mischschmelzpunkt mit dem im vorigen Versuch erhaltenen Körper zeigte keine Depression.

Die Reduktion des grün-schwarzen Ketons (II), sowie seines Hydrats mit Zinkstaub und Eisessig ergab sowohl in der Hitze

wie in der Kälte den bei 314—315° schmelzenden Dihydrokörper (VIb).

Einwirkung von Brom auf den vorstehend beschriebenen Reduktionskörper

0,5 g der Substanz wurden in siedendem Chloroform gelöst und zu der kochenden Lösung nach und nach in Chloroform gelöstes Brom hinzugegeben, und zwar solange, bis auch nach längerem Kochen keine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit eintrat. Die während der Reaktion auftretenden HBr-Dämpfe ließen auf eine Substitution durch Brom schließen. Schließlich wurde das Chloroform abdestilliert und das zurückgebliebene gelbliche Pulver zunächst aus wenig Chloroform, dann aus Benzol umkrystallisiert. Kleine, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 296—297° (u. Zers.).

0,152 g Subst.: 0,1044 g AgBr.

$C_{29}H_{18}OBr_2$ Ber. Br 29,5 Gef. Br 29,2

Denselben Dibromkörper (Mischschmelzpunkt) erhält man in 90-prozent. Ausbeute durch Zugabe von einer Molekel Brom zu einer Aufschlämmung von grün-schwarzem Keton in Benzol in schönen hellgelben Krystallen vom Schmp. 296—297°. Das Dibromprodukt entspricht daher der Formel VIIa bzw. b.

Die Oxydation des schwarz-grünen Ketons mit $KMnO_4$ in warmer Pyridinlösung ergab wenig Phenanthrenchinon und Benzoesäure, die in Substanz gefaßt wurden, während Benzaldehyd nur durch den Geruch nachgewiesen wurde.

Kondensation von 2-Nitrophenanthrenchinon mit Dibenzylketon

2,5-Diphenyl-3,4-(2'-Nitro-o,o'-biphenylen)-cyclopentenolon (Tab. B, XIII)[1])

2 g 2-Nitrophenanthrenchinon[2]) und 2 g Dibenzylketon wurden in 75 ccm Äthylalkohol aufgeschlämmt und nach dem Aufkochen mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Die Flüssig-

[1]) Bei diesem und den folgenden Hydraten sind infolge Anwesenheit eines Substituenten im Phenanthrenkern Isomere möglich, da auch die andere Lückenbindung des Fünfringes hydratisiert sein kann. Die Stellung der OH-Gruppe ist somit willkürlich.

[2]) J. Schmidt u. O. Schairer, Ber. 44, 741 (1911).

keit färbte sich braun und bald ging alles in Lösung. Nach einiger Zeit (schneller beim Schütteln) setzte sich ein grünliches Produkt ab, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Aceton—Wasser gereinigt wurde. Schwach gelbe Krystallnädelchen vom Schmp. 275—276° u. Zers. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper zunächst dunkelgrüne, nach kurzer Zeit blaue Halochromie. Das Analysenresultat zeigt, daß bei der Kondensation nur 1 Mol. Wasser ausgetreten ist. Es gelang hier wie auch im nächstbeschriebenen Kondensationsversuch nicht, ein tieffarbiges Kondensationsprodukt zu erhalten.

0,1169 g Subst.: 0,3345 g CO_2, 0,0462 g H_2O. — 0,1174 g Subst.: 3,03 ccm N (19°, 773,5 mm).

$C_{29}H_{19}O_4N$	Ber. C 78,2	H 4,3	N 3,1
	Gef. „ 78,0	„ 4,4	„ 3,1

Kondensation von 4-Nitrophenanthrenchinon mit Dibenzylketon

2,5-Diphenyl-3,4-(4′-Nitro-o,o′-biphenylen)-cyclopentenolon (Tab. B, XIV)

1 g Dibenzylketon und 1,15 g 4-Nitrophenanthrenchinon[1]) wurden in 45 ccm Alkohol gelöst und zu der Lösung alkoholische Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot und nach kurzer Zeit setzte sich beim Umschütteln ein heller Niederschlag ab. Sodann wurde das Ganze noch kurze Zeit gekocht, wobei die rote Farbe der Lösung in eine grünlich-braune umschlug. Der grünliche Niederschlag wurde durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt und ergab so kleine, nadelförmige Krystalle mit schwach grünlichem Schimmer vom Schmp. 257—258° (u. Zers.). Mit konz. Schwefelsäure entstand dunkelgrünblaue Halochromie, die nach kurzer Zeit in Blau umschlug.

0,1103 g Subst.: 0,3166 g CO_2, 0,0436 g H_2O. — 0,1753 g Subst.: 4,90 ccm N (25°, 753,5 mm).

$C_{29}H_{19}O_4N$	Ber. C 78,2	H 4,3	N 3,1
	Gef. „ 78,4	„ 4,4	„ 3,2

[1]) A. a. O.

Kondensation von Dibenzylketon mit 2-Aminophenanthrenchinon

a) In der Kälte

2,5-Diphenyl-3,4-(2′-amino-o,o′-biphenylen)-cyclopentenolon (Tab B, XVI)

In 15 ccm Äthylalkohol wurden 0,5 g 2-Aminophenanthrenchinon[1]) und 0,46 g Dibenzylketon aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur 0,3 ccm methylalkoholisches Kali (4 : 1) zugesetzt. Nach einiger Zeit (beim Schütteln fast augenblicklich) setzte sich unter Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit ein gelbes Produkt ab, das umkrystallisiert aus Benzol lange, gelbe Krystallfäden vom Schmp. 254° (u. Zers.) ergab. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper tiefblaue Halochromie.

0,1020 g Subst.: 0,3134 g CO_2, 0,0471 g H_2O. — 0,2800 g Subst.: 7,85 ccm N (22°, 774 mm).

$C_{29}H_{21}O_2N$	Ber. C 83,8	H 5,1	N 3,3
	Gef. „ 83,8	„ 5,1	„ 3,4

b) In der Hitze

2,5-Diphenyl-3,4-(2′-Amino-o,o′-biphenylen)-cyclopentadienon (Tab. B, XV)

Je 1 g Dibenzylketon und 2-Aminophenanthrenchinon wurden in 15 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 1,5 ccm alkoholische Kalilauge zugegeben. Die violette Lösung wurde tiefbraun und nach kurzer Zeit setzte sich ein schwarzes Produkt ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol ergaben sich schwarze Krystalle mit metallglänzender Oberfläche und einem Schmelzpunkt von 284° bis 285°. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper tiefblaue Halochromie.

0,1197 g Subst.: 0,3845 g CO_2; 0,0536 g H_2O. — 0,2821 g Subst.: 8,30 ccm N (21°, 772,5 mm).

$C_{29}H_{19}ON$	Ber. C 87,6	H 4,8	N 3,5
	Gef. „ 87,6	„ 5,0	„ 3,5

---

[1]) A. Werner, Ann. Chem. 321, 338 (1902). Der Schmelzpunkt dieses Amins lag bei 203—205°.

Der gelbe Körper (a) läßt sich durch Weiterbehandeln mit alkoholischer KOH in erhitztem Alkohol in den schwarzen (b) überführen.

Kondensation von Dibenzylketon mit 3-Aminophenanthrenchinon

2,5-Diphenyl-3,4-(3′-amino-o,o′-biphenylen)-cyclopentadienon (Tab. B, XVII)

0,7 g 3-Aminophenanthrenchinon[1]) und 1 g Dibenzylketon wurden in 50 ccm Methylalkohol unter dauerndem Kochen mit 2 ccm methylalkoholischer Kalilauge (4 : 1) versetzt. Nach 15-stündigem Stehen hatten sich 0,6 g eines schwarzen Produktes abgeschieden. (Die Mutterlauge lieferte noch 0,2 g.) Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol konnte jedoch nur 0,2 g reines Produkt in Form schwarzer Krystalle vom Schmelzpunkt 275° erhalten werden. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper blaue Halochromie.

3,853 mg Subst.: 0,1127 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{29}H_{19}ON$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,3

Kondensation von Dibenzylketon mit 2-Methoxyphenanthrenchinon

2,5-Diphenyl-3,4-(2′-methoxy-o,o′-biphenylen)-cyclopentadienon (Tab. B, XVIII)

Je 0,2 g Dibenzylketon und 2-Methoxyphenanthrenchinon[2]) wurden in 6 ccm Äthylalkohol mit 3 Tropfen alkoholischem Kali (4 : 1) versetzt. Unter Dunkelfärbung der Reaktionsflüssigkeit setzte sich bald ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab (Hydrat). Letzterer wurde nicht isoliert, sondern das Ganze erhitzt und tropfenweise noch mehr alkoholisches Kali zugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dunkelgrün, und es schied sich ein dunkelgrünes Produkt ab, das sich auch bei weiterem Zusatz von alkoholischem KOH nicht veränderte. Das Produkt wurde in Toluol gelöst und mit Benzin als kleine, dunkelgrüne Krystalle vom Schmp. 273—274° aus-

[1]) A. Werner, a. a. O.

[2]) A. Werner, Ann. Chem. 322, 160 (1902); J. Schmidt u. O. Spoun, Ber. 55, 1201 (1922).

gefällt; Ausbeute 0,25 g reines Produkt; in Benzol und Toluol mit dunkelgrüner Farbe löslich, mit konz. Schwefelsäure blaugrüne Halochromie.

0,1032 g Subst.: 0,3319 g CO_2; 0,0448 g H_2O.

$C_{30}H_{20}O_2$	Ber. C 87,3	H 4,8
	Gef. „ 87,7	„ 4,9

Kondensation von Dibenzylketon mit Acenaphthenchinon

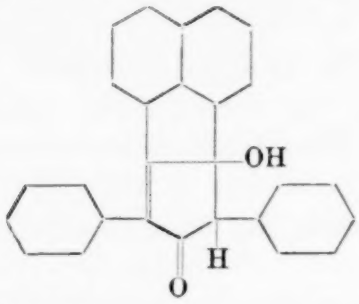
2,5-Diphenyl-3,4-(α,α-naphthylen)-cyclopentadienon (Tab. A, III)

In 250 ccm Äthylalkohol wurden 7 g Dibenzylketon und 6,1 g Acenaphthenchinon aufgeschlämmt, das Gemisch zum Sieden erhitzt und 2 ccm alkoholische Kalilauge (4 : 1) zugesetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde sofort dunkelbraun und bald setzten sich kleine schwarze Krystalle ab. Aus Toluol wurden schwarze Krystalle vom Schmp. 289° erhalten; Ausbeute 90% d. Th.; löslich in heißem Toluol mit violetter Farbe; mit konz. Schwefelsäure tiefrotviolette Halochromie. Diese Farbe war nach 1-tägigem Stehenlassen in Dunkelbraunrot umgeschlagen. Wird die schwefelsaure Lösung unverzüglich auf Eis filtriert, so erhält man das blauschwarze Keton fast quantitativ unverändert zurück.

0,1038, 0,1693 g Subst.: 0,3454, 0,5640 g CO_2; 0,0409, 0,0736 g H_2O.

$C_{27}H_{16}O$	Ber. C 91,0	H 4,5
	Gef. „ 90,8, 90,9	„ 4,4, 4,8

Kondensation von Acenaphthenchinon mit Dibenzylketon in der Kälte



Versetzt man bei Zimmertemperatur die Aufschlämmung von 1 g Acenaphthenchinon und 1,1 g Dibenzylketon in 30 ccm

Äthylalkohol langsam tropfenweise mit methylalkoholischem Kali, so scheidet sich unter Braunfärbung der Reaktionsflüssigkeit und allmählichem Auflösen des Acenaphthenchinons nach einiger Zeit (beim Umschütteln schneller) ein schmutziggrüner Niederschlag ab. Das mit Alkohol gewaschene Produkt ergibt nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol schöne, schwach gelbe Krystalle. Der Schmelzpunkt wird bei langsamen Erhitzen bei 230—231° gefunden, sonst kann er bis 238° gefunden werden. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 0,6 g. In Pyridin aufgelöst wird der Körper mit Na-Methylat violettblau. Mit konz. Schwefelsäure zeigt er dieselbe tief rotviolette Halochromie wie das oben beschriebene schwarze Kondensationsprodukt (III). Die Analyse zeigt, daß er 1 Mol. Wasser mehr enthält als das schwarze Keton.

4,937 mg Subst.: 15,680 mg CO_2, 2,160 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}O_2$	Ber. C 86,6	H 4,8
	Gef. „ 86,8	„ 4,9

Reduktion des 2,5-Diphenyl-3,4-(α,α-)naphthylencyclopentadienons mit Zinkstaub und Eisessig

2 g des schwarzen Ketons und 3,5 g Zinkstaub wurden in 90 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit verschwand die schwarz-violette Farbe und machte einer schwach gelbbraunen Platz. Nun wurde die heiße Lösung vom Zinkstaub abfiltriert und erkalten gelassen. Es krystallisierten grüne Krystalle aus, die filtriert und zur Entfernung von eventuell ausgefallenem Zinkacetat mit heißem Wasser mehrmals gewaschen wurden. Nach dem Trocknen wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und so schöne, zitronengelbe Nädelchen vom Schmp. 229—230° erhalten; Ausbeute 0,75 g. In konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Durch Analyse konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob 2 oder 4 H-Atome in das Molekül eingetreten sind; wahrscheinlich sind es 2.

0,0369 g Subst.: 0,1219 g CO_2, 0,0179 H_2O.

$C_{27}H_{18}O$	Ber. C 90,5	H 5,0
$C_{27}H_{20}O$	„ „ 90,0	„ 5,5
	Gef. „ 90,1	„ 5,4

Kondensation von Dibenzylketon mit Aceanthrenchinon

Aceanthrencyclon (IV)

5 g Aceanthrenchinon, 5 g Dibenzylketon werden in 80 ccm Methanol nach Zusatz von 1 ccm konz. Natriummethylatlösung etwa 5 Minuten gekocht. Die Lösung wird tief dunkel und scheidet bald braunschwarze Krystalle ab, die aus viel Toluol umkrystallisiert werden können und bei 284—285° schmelzen. Ausbeute 7 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau.

0,1529 g Subst.: 0,5130 g CO_2, 0,0632 g H_2O.

$C_{31}H_{18}O$	Ber. C 91,6	H 4,4
	Gef. „ 91,5	„ 4,6

Bemerkung zur Arbeit „Die Konstitution der Phenylbenzoxanthenole und des β-Benzoxanthons von W. Dilthey, Ferd. Quint und F. Dahm[1])

Von **Walter Knapp**-Wien

(Eingegangen am 20. Mai 1935)

Über die Konstitution der Benzoxanthone habe ich eine kritische Abhandlung, deren Folgerungen mit denen der obengenannten Publikation fast vollkommen übereinstimmten, nachweisbar bereits im Frühjahr 1931 den Herren R. Wegscheider†-Wien und H. Decker-Jena vorgelegt. Von einer Veröffentlichung mußte ich damals äußerer Umstände halber absehen. Erwähnen möchte ich, daß diese Befunde auf die Erklärung der Xanthonbildung aus Phenol-o-carbonsäuren nicht ohne Einfluß bleiben dürften.

[1]) Dies. Journ. [2] **141**, 65 (1934).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena

Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radikale und Leuchtsalze, die Luzigenine

Von **Herman Decker** und **Werner Petsch**

(Eingegangen am 30. Juni 1935)

Allgemeiner Teil von Herman Decker

Karl Gleu und Werner Petsch haben andere Ziele verfolgend die auffallende Beobachtung gemacht, daß die quartären Salze des von Decker und Dunant[1]) vor 30 Jahren dargestellten Dimethyl-biacridyliums (Formel III) in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd eine kräftige Chemilumineszenz entwickeln. Sie seien hier Luzigenine genannt. Das Leuchtphänomen ist auf der Hauptversammlung der Vereine deutscher Chemiker zu Köln 1934 vorgeführt worden[2]). Die Intensität und stundenlange Dauer des grünlichen Leuchtens (an das Glühlicht des Johanniskäfers erinnernd) übertrifft an Stärke und Zeitdauer alles bis jetzt bei als Chemiluminikatoren bekannten Substanzen beobachtete und eignet sich hervorragend zur Demonstration des Leuchtphänomens. Zusatz von Osmiumtetroxyd steigert noch die Intensität des Leuchtens, allerdings auf Kosten der Dauer[2]).

Die Lichterscheinung tritt z. B. in einer Verdünnung von 0,05 % des Luzigeninsalzes, bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar so stark, daß sie auch bei zerstreutem Tageslicht auffällt. In der Dunkelheit kann man mit Hilfe der leuchtenden Lösung Zeitungen lesen. Drei Tropfen m/100-Osmiumtetroxydlösung erzeugen noch stärkeres Leuchten unter Entwicklung von Sauerstoff und Ausscheiden eines gelben, voluminösen Niederschlages[2]).

[1]) Ber. **39**, 2720 (1906); Ber. **42**, 1176 (1909).

[2]) Ztschr. angew. Chem. **48**, 57 (1935); Gleu u. Petsch, Chemilumineszenz der Dimethyl-Biacridyliumsalze.

Über die Größe der Lichtausbeute und die Grenze der Empfindlichkeit gab folgender Versuch Aufschluß: 1 Teil Dinitrat des Luzigenins mit 20000000 Teilen Wasser verdünnt, gibt auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Osmiumtetroxyd noch ein deutliches Leuchten. $^1/_{100}$ mg Substanz in 100 ccm Wasser kann man auf diese Weise erkennen. Somit ist diese Substanz nach Gleu und Petsch ein 100-mal mächtigerer Luminikator als das bis jetzt als stärkster bekannte 3-Aminophthalsäure-hydrazid[1]).

Die Atomphysik hat bisher keine Theorie der Chemilumineszenz geliefert. Über den Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Leuchten ist nichts bekannt. Die bekannten Fälle verteilen sich ohne ersichtliche gemeinsame Merkmale auf die verschiedensten organischen und anorganischen Verbindungen. Das einzige, was übrigens aus der Definition der Chemilumineszenz folgt, ist, daß sie nicht an den Stoff gebunden ist, sondern an eine Reaktion: Ein Teil der Energie entweicht als Licht, statt als Wärme oder Elektrizität freizuwerden.

Die interessante Theorie über den Mechanismus der Chemilumineszenz, die Karl Gleu in dem Kölner Vortrage entwickelte, weist zum ersten Male neue Wege zur systematischen Erfassung und Durchforschung dieser Erscheinung[1]).

Höchstwahrscheinlich hat die Chemilumineszenz eine weit größere Verbreitung in der organischen Chemie, als man bisher anzunehmen geneigt war, wird aber in den meisten Fällen infolge der geringen Intensität oder der Lage im Ultravioletten übersehen.

Wir wissen, daß die Lebewesen (Bakterien, Seetiere, Insekten) die Chemilumineszenz zur Lichterzeugung benutzen, ja, wie der Johanniskäfer, nach Belieben ein- und ausschalten können, und so eine viel höhere Ausnützung der Energie erreichen, als die menschliche Technik, die auf dem Wege über elektrischen Strom und hohe Temperaturen nur einige Prozent Lichtausbeute verzeichnen kann. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die lebende Zelle, ein Laboratorium, in dem hunderte von Reaktionen nebeneinander verlaufen, ein Objekt darstellt,

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 211.

an dem Chemiluminescenz am ehesten zu beobachten sein wird. Darauf weisen auch die vor 100 Jahren von einem so scharfen Beobachter wie v. Reichenbach[1]) beschriebenen Tatsachen der Lichtausstrahlung lebender Pflanzen und Tiere. Eine Bestätigung bringen neuerdings die Zeitungsnachrichten über die Arbeiten von George Crile[2]) in Cleveland U.S., der die Chemiluminescenz im lebenden Protoplasma (und der Gehirnsubstanz) feststellte und im Photofilm fixierte.

Hiermit ist ein neues Gebiet der chemischen und biologischen Forschung eröffnet, neue Ziele verfolgend: Die Substanzen und Reaktionen, welche die Lebewesen zur Lichterzeugung benützen, zu isolieren und festzustellen.

So, wie es uns gelungen ist, künstlich bessere Farbstoffe und Heilstoffe zu erzeugen als die natürlichen, so wird die neuangebahnte Forschung das Rätsel der organischen Chemiluminescenz lösen und der Technik neue und mächtige Leuchtsubstanzen und Reaktionen zur Verfügung stellen.

Die Luzigeninsalze werden hier nun in größeren Mengen aus dem heute durch die deutsche Technik in vorzüglicher Reinheit zugänglich gewordenen Acridin dargestellt, da ihr Leuchten auch die Photoindustrie u. A. interessiert, und wir haben hier einige Versuche über Biacridyl-derivate zusammengestellt, anknüpfend an die 30 Jahre zurückliegenden ersten Arbeiten von D. u. D. Es ist dies vorläufig aber nur eine Saat, deren Ernte erst die quantitative Durchforschung des nur in großen Linien erkennbaren neuen Gebietes bringen kann und deren Reife Zeit braucht.

Freie Radikale

In der Zwischenzeit hat die Biacridyl-Reihe auch als Objekt zur Erforschung der freien Radikale Interesse gewonnen.

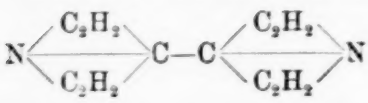
---

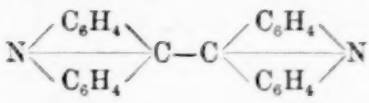
[1]) v. Reichenbach ist seinerzeit wegen seiner Od-Theorie, die er zur Erklärung damals unverständlicher Beobachtungen aufstellte, von Fachphysikern scharf angegriffen worden. Aber heute haben wir keinen Grund, die Beobachtungen als solche anzuzweifeln; zumal seine Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, wo er seiner Zeit auch weit voraus war, sich als exakt erwiesen haben.

[2]) Eine Monographie über diesen Zustand ist, wie mir der amerikanische Forscher freundlichst mitteilt, in Vorbereitung.

Ältere Beobachtungen von A. W. Hofmann über die Farberscheinungen bei der Reduktion von quartären Pyridiniumsalzen haben seitens von Weitz, Dimroth, Emmert u. a.[1]) eine umfassende experimentelle Bearbeitung ausgelöst, welche die Bildung von γ,γ-Dipyridylium-salzen sicherstellte und zur Annahme von farbigen, freien Radikalen führte.

Biacridyl ist aber ein höheres Benzologes[2]) des Dipyridyls,





das durch die vier hinzukommenden Benzolringe die Stabilität des größeren Moleküls erlangt und eine sicherere experimentelle Bearbeitung des Radikalproblems verspricht.

In der Tat weist schon das Verhalten der Luzigeninsalze gegen Natronlauge bei gelinder Wärme durch Bildung einer intensiv rotfarbigen benzollöslichen und sehr leicht veränderlichen Verbindung, die anscheinend infolge der Disproportionierung der Carbinolbase neben anderem entsteht auf die Bildung eines Radikals (VI) hin. Viel einfacher und deutlicher wird die Bildung eines violetten Radikals (V) sichtbar bei der Reduktion der Monomethyl-biacridyliumsalze (II), die durch Addition von 1 Mol Methylsulfat an 1 Mol Biacridyl (I) entstehen. Dasselbe violette Radikal entsteht auch bei der Luftoxydation des Monomethyl-acridens (VIII → V).

Die Theorie der Radikalbildung bzw. der Ursache der Farbbildung ist bereits so gründlich und erschöpfend in der Dipyridylreihe von den genannten Forschern[1]) erörtert, daß wir verzichten können, hier darauf einzugehen, in der Hoffnung,

---

[1]) Weitz, Roth u. Nelken, Ann. Chem. **425**, 161, 187 (1921); Weitz, König u. Westinghausen, Ber. **55**, 2864, 395 (1922); Weitz u. Ludwig, Ber. **57**, 153 (1924); Weitz u. Fischer, Ber. **59**, 432 (1926); Weitz u. Schwechten, Ber. **59**, 2307 (1926); Emmert u. Mitarb., Ber. **52**, 1351 (1919); **53**, 370 (1920); **54**, 3164 (1921); Ber. **55**, 1352, 2322 (1922); **56**, 491 (1923); **57**, 1792 (1924); Dimrot u. Frister, Ber. **55**, 1223, 3693 (1922).

[2]) Decker, Helv. Acta **5**, 285 (1922), Natürliches System der C-Verbindungen. Benzologe Reihen sind die Reihen mit der Differenz C_6H_4 die durch Hinzuanellierung eines Benzorestes entstehen, z. B. Benzol → Naphthalin → Anthracen usw. Allologe Reihen sind alle die Reihen, die eine bestimmte Gruppe oder Atom als Differenz aufweisen.

daß der Verfolg der Versuche in der Biacridylreihe klärende Gesichtspunkte bringen wird.

Wir schreiben demgemäß die Radikale stets als Carboniumradikale, bemerken aber ausdrücklich, daß hierdurch die Ammoniumformel nicht ausgeschlossen sein soll, ebensowenig wie die Annahme der Tautomerie.

Wichtiger scheint uns eine tabellarische Übersicht über das sich eröffnende Gebiet der Biacridylreihe und die vielfachen Übergänge in derselben. Die Tabelle ist in der Anordnung des natürlichen Systems der Kohlenstoffverbindungen geordnet. Die homologen Reihen liegen horizontal, die hydrologen (Diff. von 1 Atom H) vertikal.

Zur Nomenklatur und Bezifferung

Der eine von uns hat früher die Bezeichnungen „Pyridon", „Chinolon", „Acridon" usw. für die Oxoverbindungen vorgeschlagen und für entsprechende Dihydroverbindungen „Pyridan", „Chinolan", „Acridan" usw. Diese Nomenklatur hat sich auch in den Ableitungen, z. B. „Pyridanol", „Chinolanol", „Acridanol" für die für die Oxy-dihydroverbindungen (Carbinolbasen) u. a. allgemein eingeführt. Sie schließt sich den älteren Bezeichnungen „Pyron", „Pyran", „Pyranol" folgerichtig an.

„Acridyl" ist der in Meso-Stellung ungesättigte Rest des Acridins. Daher „Biacridyl" (I) benzolog dem Dipyridyl. Das „Acriden" ist der in Meso-Stellung 2-fach ungesättigte Acridanrest (Dihydro-acridin). Daher „Biacriden" (VII).

Zur Bezifferung des Bi-acridyls diene das Schema der Formel I der Tabelle, das sich der Bezifferung des Anthracens und des Acridins anschließt. Die ms-Kohlenstoffatome sind also 9 bzw. 9'.

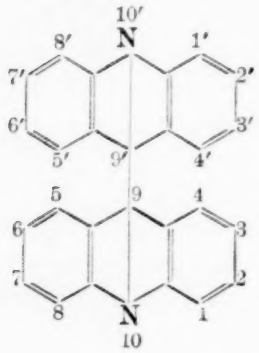
Biacridene

Die di-quartären Luzigeninsalze (Leuchtsalze) III, nach D. u. D. aus Methylacridon gewonnen, geben durch Abspaltung von zwei Jod- oder Brommethylresten in das Biacridyl I über. Dieses gibt mit Methylsulfat das quartär-tertiäre Monomethylsalz II und bei weiterer Einwirkung wiederum das diquartäre Salz des Luzigenins III.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 214.

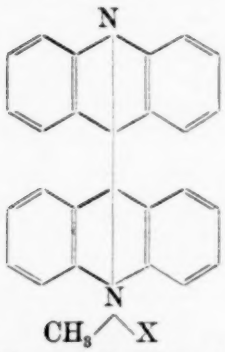
Tabelle der Biacridyl-derivate

I. $C_{26}H_{16}N_2$



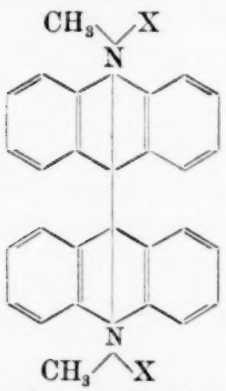
Biacridyl

II. $C_{27}H_{18}N_2 + HX$



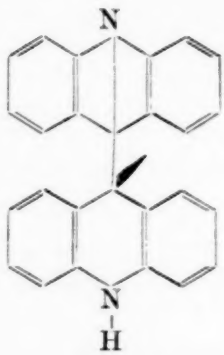
Monomethyl-biacridyliumsalze

III. $C_{28}H_{20}N_2 + 2\,HX$



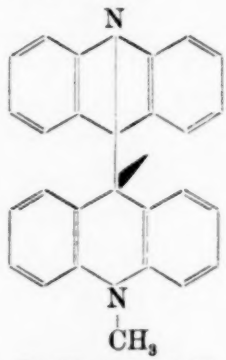
Luzigeninsalze, Dimethyl-biacridyliumsalze

IV. $C_{26}H_{17}N_2$



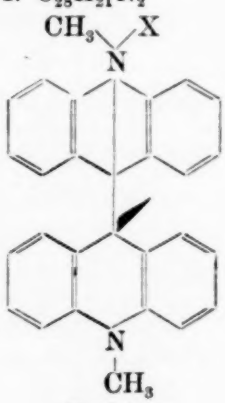
Radikal

V. $C_{27}H_{19}N_2$



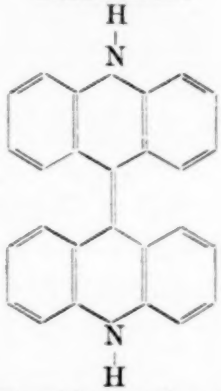
Radikal (violett)

VI. $C_{28}H_{21}N_2$



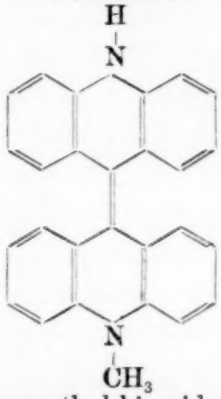
Radikal

VII. $C_{26}H_{18}N_2$ Pseudenbase



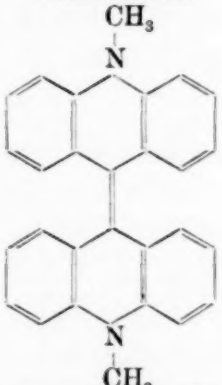
Biacriden, gelb mit grüner Fluorescenz

VIII. $C_{27}H_{20}N_2$ Pseudenbase



Monomethyl-biacriden, gelb mit grün. Fluor.

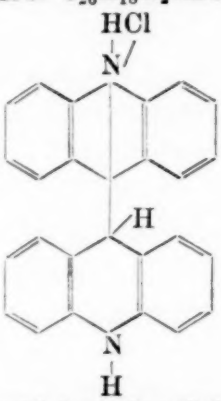
IX. $C_{28}H_{22}N_2$ Pseudenbase



Dimethyl-biacriden, gelb mit grün. Fluor.

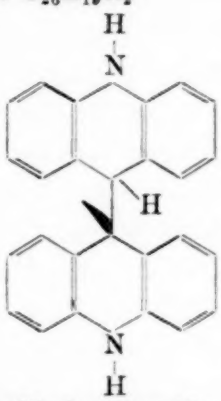
nach dem natürlichen System geordnet

VIIb. $C_{26}H_{18}N_2.HCl$



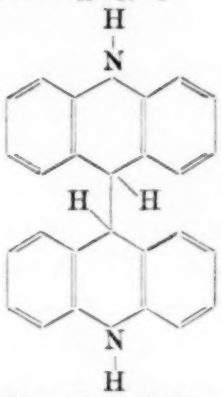
Acridyl-acridan (Salz), gelb, fluor. nicht

X. $C_{26}H_{19}N_2$



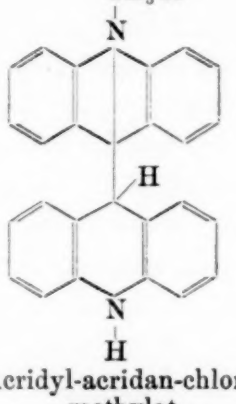
Radikal, Biacridanyl

XIII. $C_{26}H_{20}N_2$



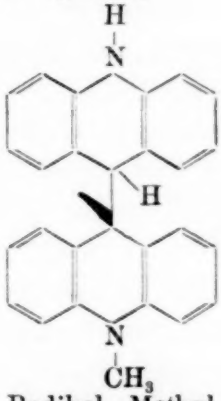
Biacridan, farblos

VIIIb. $C_{27}H_{20}N_2.(HCl)$



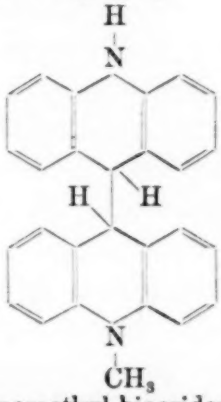
Acridyl-acridan-chlormethylat gelb, fluor. nicht

XI. $C_{27}H_{21}N_2$



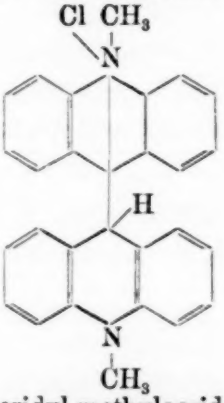
Radikal, Methylbiacridanyl

XIV. $C_{27}H_{22}N_2$



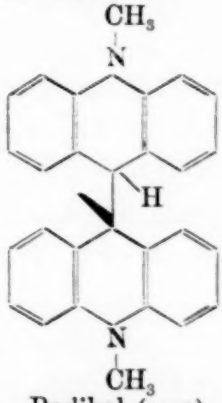
Monomethyl-biacridan farblos

IXb. $C_{28}H_{22}N_2.HCl$



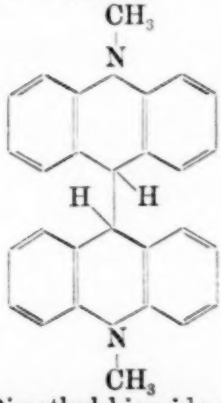
Acridyl-methylacridan-chlormethylat gelb, fluoresc. nicht

XII. $C_{28}H_{23}N_2$



Radikal (rosa) Dimethyl-biacridanyl

XV. $C_{28}H_{24}N_2$



Dimethyl-biacridan farblos

Die Reduktion dieser drei Salzreihen I, II und III führt zu den drei homologen hellgelben Biacridenen VII, VIII und IX, die sich durch ausgesprochene gelbgrüne Fluorescenz auszeichnen. Von ihnen ist das Dimethyl-acriden IX ein recht beständiger Körper, der keine Tendenz zur Oxydation an der Luft bekundet, während das asymmetrisch gebaute Monomethylacriden VIII sich an der Luft in ein violettes Radikal V verwandelt und in saurer Lösung bis zum quartären Salz (II) dehydriert wird, bzw. in dieses und ein sich vom Methylacriden VIII ableitendes Salz disproportioniert. Dementsprechend werden die tieffarbigen benzolischen Radikallösungen V sowohl durch Luft wie durch Säure entfärbt[1]). Das violette Radikal V kann man auch bei der Reduktion der neutralen Lösung des Monomethyl-biacridyliumsalzes beobachten II → V. Anzeichen für ein Radikal vom Dimethyl-biacridanyltyp (XII) wurden beobachtet beim Schütteln mit Luft von Dimethyl-biacriden-chlorhydrat(XIIb) in neutraler wäßriger Lösung mit Benzol. Das Benzol färbte sich rosa.

Die beiden letzten horizontalen Reihen enthalten die Formeln XIII, XIV und XV, die sich vom 9,10,9′,10′-Tetrahydrobiacridyl (kürzer „Biacridanyl") ableiten und theoretisch bei weiterer Reduktion der Biacridene entstehen sollten. Ihrer Konstitution nach müßten sie wie das bekannte Acridan und N-Methyl-acridan farblos und in Säuren unlöslich sein (O-basisch). Durch Oxydation könnte theoretisch eine zweite Reihe von Radikalen X, XI und XII entstehen, die dann weiter die vertikalen Reihen hinaufoxydiert werden sollten. Indessen scheint keine Tendenz zur Bildung von Verbindungen vom Biacridanyltypus zu bestehen, worauf die Beständigkeit der Biacridene gegenüber Reduktionsmitteln zurückzuführen ist. Vielleicht sind die Ursachen dieses Verhaltens die eigentümlichen sterischen Verhältnisse in der Biacridanylreihe.

Während nämlich beim Biacridyl und Homologen (I, II und III) die ms-Bindung in der Ebene beider Acridylkerne

[1]) Die Salze der Biacridene leiten sich von der tautomeren Acridylacridanform (VIb, VIIb, VIIIb) ab. Das freie Dimethylbiacriden, das keine H-Atome enthält, kann diese Form nicht annehmen. Dagegen ist das Monomethyl-biacriden VIII als Acridyl-N-methylacridan denkbar und die Oxydation in dieser Form zum violetten Radikal V verständlich.

liegt und nach den Erfahrungen bei analog gebauten Bi-anthracylderivaten die freie Drehbarkeit um dieselbe bei den nicht substituierten Abkömmlingen nicht aufgehoben wird, werden die Verhältnisse bei den Acridyl-acridanen (tautomer den Biacridenen) schon verwickelter, da sich hier die Neigung der Ebene des Acridankernes zur Ebene des Acridylkernes während der Drehung um die gemeinsame Mesobindung zwischen 60° und 90° bewegt. Wenn hier die Nahestellungen der Atome 4 und 5 zu 4′ und 5′ die freie Drehbarkeit stören sollten, kann optische Isomerie auftreten.

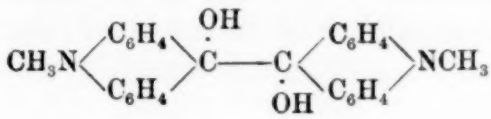
In der Biacridanylreihe bildet aber die Ebene eines jeden der beiden Acridankerne einen Winkel von 60° mit der ms-Bindung. Durch eine Drehung von 180° um die ms-Bindung verändert sich die Neigung der Ebenen zueinander um 120° und es ergeben sich zwei extreme Stellungen A. u. B.

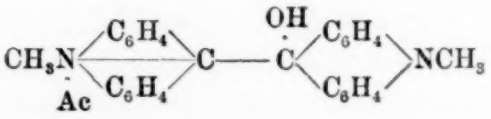
A. Parallelstellung: Neigungswinkel 0° bzw. 180°. Die beiden ms-H-Atome (bzw. OH-Gruppen der Di-carbinole) in Antistellung (fumaroid). Die N-Atome in maximaler Entfernung.

B. Schmetterlingsstellung: Neigungswinkel 60°. Die N-Atome in maximaler Nähe von 2 Kohlenstoff-Bindungen. Die ms-H (bzw. OH) in Synstellung (maleinoid).

Nimmt man eventuelle Störung der freien Drehbarkeit durch 4 und 5 an, so lassen sich am Modell ein optisch spaltbares und ein optisch nicht spaltbares Isomeres konstruieren.

Während die Luzigeninsalze und ihre Ammoniumhydroxyde sterisch dem Biacridylmodell entsprechen, müssen aus ihnen durch die intramolekulare Ammoniumcarbinolumlagerung nacheinander zwei Carbinolbasen entstehen: Die Monocarbinolbase XVII, die sterisch dem Acridyl-acridan-typus angehört und die Dicarbinolbase XVI vom Biacridanyltypus.

XVI 

XVII 

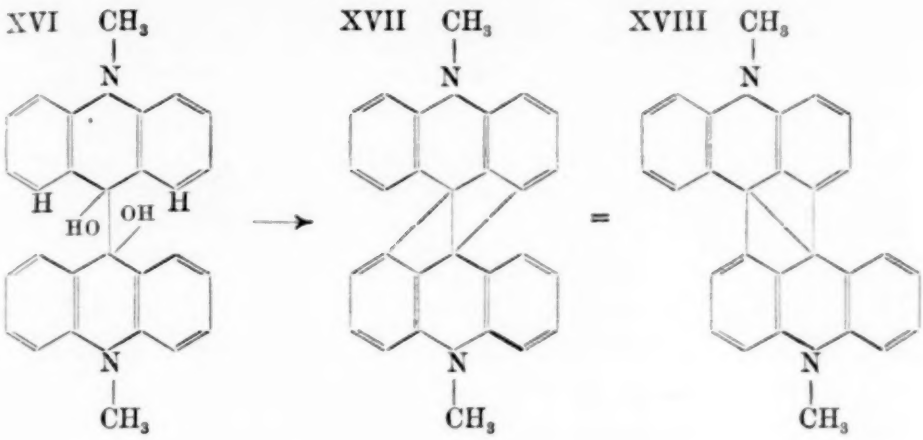
Die Mono-carbinolbase XVII ist gleichzeitig quartäres Salz (bzw. Ammoniumhydroxyd), so daß sie sich in ihren

Eigenschaften dem Luzigenin anschließt, in Wasser leicht löslich, in Benzol unlöslich sein muß und ihre Gegenwart in der Lösung höchstens durch Farbänderung oder z. B. durch Änderung der Leitfähigkeit beobachtet werden kann. Man kann sie weder mit Benzol ausschütteln noch als Niederschlag ausfällen.

Die Dicarbinolbase XVI müßte nach aus den bisherigen Erfahrungen gewonnenen Anschauungen folgende Eigenschaften haben: farblos, krystallisierbar, in Benzol löslich, mit Säuren quantitativ die Luzigeninsalze zurückgebend. Eine Empfindlichkeit gegen Redoxydationsmittel ist nicht vorauszusehen. Sie kann auch als innerer Äther, wie solches bei Pseudobasen öfters beobachtet, auftreten, der aber durchaus ähnliche, nur durch erhöhte Beständigkeit ausgezeichnete Eigenschaften haben und mit Säuren die Luzigenine zurückgeben wird. Statt dessen gibt aber die Einwirkung von Alkali auf die Luzigeninsalze äußerst leicht veränderliche Pseudobasen, die unter Farbänderungen offenbar disproportionieren, gegen Reoxydationsmittel empfindlich sind, erst mit denselben beständige Reaktionsprodukte geben. Die entstandenen Niederschläge geben mit Säuren die Luzigeninsalze nach kurzer Zeit nur zum geringen Teil zurück. Auch wird der Leuchteffekt mit H_2O_2 schon durch so geringe Mengen Alkali ausgelöst, daß man zur Erklärung der Leuchtreaktion eher das lösliche Monocarbinol XVII als das Dicarbinol XVI a priori heranzuziehen geneigt wäre; das beobachtete Oxydationsprodukt N-Methyl-acridon kann aus beiden entstehen. Weitere quantitative Versuche werden diese Frage entscheiden.

Läßt man das räumliche Modell der Dicarbinolbase XVI die Drehung um die ms-Bindung ausführen, so sieht man, daß die beiden OH-Gruppen in bestimmter Stellung mit den H-Atomen 4 und 5′ oder 5 und 4′ der gegenüberliegenden Acridankerne in optimale Lage in bezug auf innere Wasserabspaltung kommen und folgende Reaktion möglich wird: (vgl. Formel XVI bis XVIII).

Die entstehende Verbindung XVIII, ein Anthracenderivat gehört zu den Bicoeramidinen, die der eine von uns früher untersucht hatte; sie ist ein O-Isologes des beschriebenen Bicoeroxens, und wird sich nach den angegebenen Methoden aus 1,8-Dianilido-anthrachinon synthetisieren lassen.



Die Benutzung der räumlichen Modelle ist heute überall wo es sich um intramolekulare Reaktionen handelt, ein unumgängliches Hilfsmittel geworden, denn die räumliche Darstellung der verwickelten Verhältnisse im beweglichen Modell ist in der Ebene des Papiers unmöglich. Die Lage und Nahestellung der Atome üben aber innerhalb des Moleküls einen ausschlaggebenden Einfluß auf sein chemisches Verhalten aus.

Konstruiert man z. B. das Modell des assoziierten Radikals IV, so sieht man, daß das Molekül aus zwei Acridan- und zwei Acridinkernen besteht und drei drehbare Meso-Bindungen enthält. Die mannigfachen Hinderungen und Störungen, welche die einzelnen Kerne bei der Bewegung aufeinander ausüben, mögen die Dissoziationstendenz und die Existenz und Beständigkeit der Radikale bedingen.

Die allgemeine Frage nach der Ursache des Auftretens freier Radikale und der Dissoziation bestimmter Moleküle in solche, muß, neben den Betrachtungen über die Absättigung und Polarität der Bindungen, d. h. das, was wir allgemein als chemische Verwandtschaft umschreiben, die räumliche Konfiguration und die freie Beweglichkeit, das mechanische Element ebenso in Betracht ziehen, und zwar nicht nur das Statische, sondern auch das Dynamische.

So ist die Wirkung der Zentrifugalkraft auf derartige große und symmetrisch gebaute rotierende Moleküle, wie z. B. die Hexaphenyläthane und ähnliche Verbindungen, die in Radikale dissoziieren, vom rein mechanischen Standpunkt bisher nicht erwogen.

Es ist aber klar, daß ein räumliches, mechanisches Modell, das Hexaphenyläthan nachahmend, in Rotation versetzt oder selbst nur Stößen, wie die der Wärmebewegung, ausgesetzt, die größte Zugbeanspruchung (auch auf Riß, Bruch und Knick) zwischen den beiden Äthankohlenstoffatomen erleiden muß und schließlich in zwei Teile zerreißen wird, die das Modell des Triphenylmethyls vorstellen.

So kann der sterische Faktor in der Reaktionsgeschwindigkeit, der in den Erscheinungen der sterischen Hinderung und Verlangsamung erkannt ist, als sterische Begünstigung und Beschleunigung auftreten[1]).

Experimenteller Teil von Werner Petsch

I. Luzigenin- oder Dimethyl-biacridyliumsalze (Formel III)

Darstellung von N-Methyl-acridiniumsalz. 20 g Acridin werden in 250 ccm Benzol gelöst und mit 30 ccm Dimethylsulfat[2]) 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird das schön krystallisierte Acridiniumsalz filtriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Die benzolische Mutterlauge wird mit Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung direkt auf Methylacridon weiterverarbeitet. Ausbeute: 31 g.

Die Darstellung von N-Methylacridon geschah nach der alten Vorschrift[3]) durch Eingießen der wäßrigen Lösung des Acridiniumsalzes in einen Überschuß einer alkalischen Ferricyankalilösung. Zu beachten ist dabei, daß das Eingießen langsam vorgenommen wird (sonst scheidet sich Methyl-acridanol aus) und das Flüssigkeitsvolumen nicht zu klein ist (etwa 3 Liter), auch darf die Ferricyanidlösung nicht zu verdünnt sein. Unter Umständen fällt ein krystallinisches, gelbes

---

[1]) Z. B.: Reaktion zwischen zwei im Molekül in günstige Stellung gelangenden Atomen oder Bildung von reaktionsfähigen Radikalen.

[2]) Das rohe Dimethylsulfat wird zur Reinigung mit Wasser ausgeschüttelt, mit $CaCl_2$ getrocknet und dann über trocknem Natriumbicarbonat kurze Zeit stehen gelassen. Alle Operationen werden bei 0° vorgenommen. Das so gereinigte Dimethylsulfat löst sich klar in Benzol, während selbst geringe Verunreinigungen von Methylschwefelsäure oder SO_3 Trübung verursachen.

[3]) Dies. Journ. **45**, 193 (1892); Ber. **39**, 2720 (1906).

quart. Ferricyanidsalz aus, das durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden muß. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eine empfindliche qualitative Reaktion auf Methylacridon, die sich auch für Demonstrationszwecke eignet, beruht auf der Tatsache, daß seine Lösung in Benzol keine Spur von Fluorescenz zeigt, läßt man aber einige Tropfen davon in Alkohol fallen, so entwickelt sich der Spur des Tropfens folgend die starke, blauviolette Fluorescenz der alkoholischen Methylacridonlösungen.

Darstellung der Luzigeninsalze (Dimethyl-biacridyliumsalze (Formel III)

Das Methylacridon wird nach der Deckerschen Vorschrift[1]) mit Zink und Eisessig reduziert[1]). Der dort beschriebene gelbe Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Zinksalzen, unverbrauchtem Zink und dem Reaktionsprodukt Dimethylbiacriden (Formel IX). Letzteres muß zur Überführung in die Luzigeninsalze oxydiert werden. Man wäscht die Zinksalze mit heißem Wasser aus und trägt den Rest in etwa 1 Liter Salpetersäure (n/2 bis n/1) ein. Beim Erwärmen löst sich das Biacridin nach kurzer Zeit, beim Erkalten scheidet sich das von D. u. D. früher beschriebene Luzigenin-dinitrat krystallinisch aus.

Das Dimethyl-biacriden ist die Pseudenbase[2]) des monoquart. Methylacridan-N-methylacridiniumsalzes (IXb) und in saurer Lösung als solches vorhanden; diese Salze werden zu den diquartären Luzigeninsalzen (wie N-Methylacridan zu quart. Methylacridiniumsalzen) oxydiert (Formel IXb → III).

---

[1]) Ber. 39, 2720 (1896); 42, 1177 (1909).

[2]) Wie Decker und Bünzly unter anderem am Beispiel des ms-Benzyl-acridinjodmethyls zeigten, gibt dieses mit Alkalien schon in der Kälte statt der Carbinolbase (Pseudobase) die um H_2O ärmere gelbe En-onium-konjugierte Pseudenbase, $CH_3N:(C_6H_4)_2:CH.C_6H_5$ (entspricht dem Dimethyl-acriden), die mit Säuren wieder durch 1,6-Addition das quart. Salz regeneriert. Vgl. Ber. 37, 1564 (1904), Bildung O-freier tertiärer Basen aus Cyclammoniumhydroxyden; Helv. chim. Acta 13, 666 (1931), En-Onium-Conjugation.

Dimethyl-biacridylium-dibromid (Luzigenin-dibromid) $C_{18}H_{22}N_2Br_2$

Eine heiß gesättigte Lösung des Nitrats versetzt man mit einem Überschuß konz. KBr-Lösung. Beim Erkalten krystallisiert dann das Dibromid in gelben (das früher dargestellte Jodid ist braun), goldglänzenden, viereckigen Blättchen aus. Es löst sich in Wasser, schwerer in Alkohol, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Beim Erhitzen färbt es sich bei etwa 150° orangerot, spaltet bei etwa 280° Brommethyl ab und geht dabei (III → I) in hellgelbes Biacridyl über (Formel I).

Einwirkung von Alkalien auf Luzigeninsalze

Bei der Einwirkung von Alkalien auf die Biacridyliumsalze bemerkt man, ehe ein Niederschlag entsteht, das Verschwinden der Fluorescenz. Natriumbicarbonat bewirkt nur beim Erwärmen eine Braunfärbung der Lösung, dasselbe tut Natriumcarbonat. Natronlauge verursacht in der Kälte eine Braunfärbung, in der Hitze die Bildung eines Niederschlages, wie der folgende Versuch noch genauer zeigt.

2 g Dibromid wurden in 200 ccm H_2O gelöst, auf 0° gekühlt und mit 4 ccm 10-prozent. Kalilauge versetzt. Die Lösung färbt sich dunkel rotbraun, ist nur schwach alkalisch und zeigt folgende Reaktionen: 1. Beim Schütteln mit Luft wird die Farbe sehr viel intensiver. 2. Auf Zusatz von KBr in Überschuß fällt ein gelbes, krystallisiertes Salz aus. 3. Versetzt man mit H_2O_2, so leuchtet die Lösung mit der grünlichen Luminescenzfarbe, jedoch nur kurze Zeit. Nach Ablauf dieser Zeit bewirkt ein Zusatz von Kalilauge erneutes Leuchten. 4. Beim Ausschütteln mit kaltem Benzol färbt sich dieses gelb, nach dem Abdampfen hinterbleibt sehr wenig einer krystallisierten Substanz. 5. Beim Erwärmen der Lösung auf 60° scheidet sich eine voluminöse, rotbraune Fällung aus, die mit dunkelroter Farbe von Benzol aufgenommen wird. Die Benzollösung färbt sich beim Stehen an der Luft tiefer bis braun. Die dunkelrote Benzollösung fluoresciert grün, mit Petroläther wird ein flockiger, brauner Niederschlag ausgefällt; durch HCl verschwindet die Fluorescenz und die Benzollösung wird gelb gefärbt. 6. Versetzt man die wäßrige Lösung bei 0° mit wei-

teren 4 ccm 10-prozent. KOH, so verändert sich die Farbe kaum und es ist noch keine Fällung zu beobachten. Beim Ausschütteln mit Benzol wird dieses braun gefärbt und nach dem Abdampfen hinterbleibt eine kleine Menge Krystalle von anderem Habitus als aus der gelben Benzollösung des Versuches 4. Die wäßrige Lösung leuchtet mit H_2O_2 ganz normal. Beim Erwärmen: voluminöse Fällung wie beim Versuch 5. Das Filtrat von dieser Fällung leuchtet mit H_2O_2 nicht. 7. Auf Zusatz von konz. KOH fällt ein schokoladenbrauner Niederschlag; löst sich dunkelrot in Benzol. Diese stark alkalische Lösung leuchtet mit H_2O_2 nicht, aber beim Zusatz von HCl fängt das Leuchten, wenn auch schwach, wieder an (es leuchten die sich lösenden Flocken, solange die Flüssigkeit alkalisch bleibt).

Weitere Reaktionen der Luzigeninsalze. Die auffälligste Reaktion dieser Salze ist ihre starke Luminescenz bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ihre wäßrig alkalische Lösung. In saurer oder neutraler Lösung ist Wasserstoffperoxyd ohne Einwirkung. Die Menge des zur Hervorbringung der Leuchtreaktion notwendigen Alkalis ist überraschend gering (es handelt sich hierbei nicht um den maximalen Leuchteffekt.[1]) Schon 2 Tropfen n/10-NaOH genügen auf 10 ccm m/100-Luzigeninbromidlösung, um mit einem Tropfen Perhydrol ein schwaches Leuchten hervorzubringen. Mit Natriumacetat tritt das Leuchten, wenn auch erst in der Hitze, auf.

Identifizierung der Endprodukte der Leuchtreaktion

1 g Luzigeninnitrat wurde in 2 Liter Wasser gelöst, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurden einige Tropfen Osmiumlösung zugesetzt[2]). Nach Ablauf der Reaktion wurde der Niederschlag abzentrifugiert, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Aus der stark blauviolett fluorescierenden Lösung krystallisierte in schwachgelben Nadeln N-Methylacridon, durch Schmelzpunkt (Mischprobe) und Analyse identifiziert[2]).

[1]) Vgl. Gleu u. Petsch, Ztschr. angew. Chem. 48, 57 (1935).
[2]) Vgl. auch Gleu u. Petsch, Ztschr. angew. Chem. 48, 59 (1935).

Nach dem Ausziehen des N-Methylacridons, das den Hauptbestandteil der Reaktionsprodukte bildet, bleibt noch eine kleine Menge eines gelben Körpers zurück. Er löst sich wenig in Benzol mit gelber Farbe und intensiver, gelbgrüner Fluorescenz.

Von den übrigen Reaktionen der Luzigeninsalze war die Bildung eines ziegelroten Oxydationsproduktes mit alkalischem Ferricyanid schon bekannt[1]), das sich anscheinend auch u. a. bei der Luminescenzreaktion bildet, zumal wenn man die Reaktion bei höherer Konzentration der Komponenten vornimmt. Man erhält dann an Stelle des beschriebenen gelbgrünen Niederschlages[2]) einen ziegelrotbraunen.

Beim Erwärmen einer Lösung des Luzigenin-dibromids mit Natriumsulfit und Na-Lauge fallen alle Farberscheinungen weg und es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich hellgelb mit grüner Fluorescenz des Dimethylbiacridens in Benzol löst. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit konz. KOH fällt alles aus. Es liegt hier eine einfache Darstellungsweise dieses Körpers vor. Die stark alkalische Lösung zeigt dann nur noch schwache Rosafärbung, die sich nicht mit Benzol ausschütteln läßt.

Da die Bildung von in Benzol dunkelrot löslichen, durch Säuren, Luft und Reduktionsmittel leicht veränderlichen radikalähnlichen Produkten aus den Luzigeninsalzen ausbleibt, sobald dem Alkali ein Oxydations- oder Reduktionsmittel zugesetzt wird (vgl. allgemeinen Teil), liegt der Schluß nahe, daß sie ihre Entstehung einem Disproportionierungsprozeß verdanken. Das wird die weitere Untersuchung aufklären, denn alle in der Biacridylreihe entstehenden Produkte haben durchaus günstige Eigenschaften, sind u. a. in Säuren löslich und geben mit den gebräuchlichen Fällungsmitteln teilweise krystallinische Niederschläge, auch Pikrate; dagegen erschweren die hohen Schmelzpunkte, die an der Grenze der thermischen Zersetzung liegen, und die infolge des hohen Molekulargewichtes geringen Unterschiede in den Analysenzahlen die Untersuchung.

[1]) Decker, Ber. 42, 1177 (1909).
[2]) Vgl. Anm. 2, S. 225.

ms,ms-Dicyan-N,N-dimethyl-biacridan

Eine m/100-Lösung des Dibromids wird mit Cyankalium im Überschuß versetzt. Zunächst sieht man keine Änderung, beim leisen Anwärmen fällt aber ein gelber, flockiger Niederschlag aus, wahrscheinlich das Dicyanid:

$$CH_3N:(C_6H_4)_2:C(CN)—(NC)C:(C_6H_4)_2:NCH_3$$

Di-methyl-biacriden, $C_{28}H_{22}N_2$, Mol.-Gew. 386 (Formel IX)

Eine wäßrige Lösung von Luzigenin-dibromid wird mit etwas Zinkstaub versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Das Biacriden wird dabei vom Benzol aufgenommen und erteilt ihm gelbe Farbe mit sehr starker gelbgrüner Fluorescenz. Nach dem Abdampfen des Benzols bleibt eine gelbe krystallisierte Substanz zurück. Das Biacriden läßt sich aus Tetralin–Petroläther umkrystallisieren. Es schmilzt bei 385° und zersetzt sich bei 390° (korr.) unter Gasentwicklung (Unterschied von Biacridyl).

Diesen Reduktionsvorgang III → IX versteht man am besten, wenn man annimmt, daß Zn einfach die beiden Säurereste wegnimmt[1]). Nebenprodukte und Farberscheinungen entstehen dabei nicht. Dimethylbiacriden ist im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen Monomethyl-biacriden gegen Luftoxydation beständig, was um so auffallender ist, als andere Pseudenbasen, wie früher festgestellt wurde, Cyclaminone geben. Z. B. oxydiert sich das ms-Benzyliden-N-methylacridan an der Luft glatt zu Benzaldehyd und Methylacridon. Ebenso widerstandsfähig ist es gegen Reduktionsmittel sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung. Während das Benzyliden-methylacriden beim Kochen mit JH glatt m-Benzyl-N-methylacridan gibt, bleibt das Biacriden anscheinend unverändert.

Zur Darstellung größerer Mengen Dimethyl-biacriden geht man direkt vom Niederschlag aus, den man bei der Reduktion des N-Methylacridons mit Zn und Eisessig (vgl. oben) erhält. Man entfernt mit Wasser die Zinksalze und extrahiert das getrocknete gelbgrüne Pulver, ein Gemisch von Biacriden mit

[1]) Das entstehende Diammonium (2-wertiges Radikal) lagert sich dann in IX um. Wahrscheinlicher ist aber, daß die Reduktion über die tautomere Salzform XIb führt, die in Pseudenbase und Säure zerfällt.

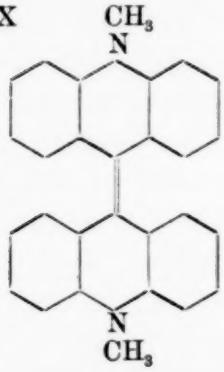
unverbrauchtem Zinkstaub, im Soxhlet mit Benzol. Das schwerlösliche Biacriden krystallisiert während der Extraktion aus. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Benzol erhält man ein vollständig reines, zitronengelbes Produkt. Das Biacriden ist wenig löslich in Benzol, unlöslich in verdünntem HCl, sehr wenig löslich in Eisessig (ohne Fluorescenz) und in Alkohol. Alle Lösungen fluorescieren intensiv gelbgrün. In SO_3H_2 gelb mit grüner Fluorescenz löslich.

3,295, 3,155, 160 mg Subst.: 10,510, 10,060, 508,5 mg CO_2, 1,750, 1,605, 80,5 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}N_2$	Ber. C 87,0	H 5,7	
	Gef. „ 86,99, 86,96, 86,7	„ 5,94, 5,70, 5,63	

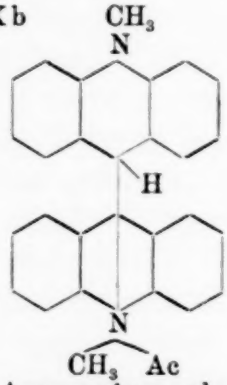
Salzbildung aus Dimethyl-biacriden durch En-onium-umlagerung (XI $\rightleftarrows$ XIb). Bekanntlich ist das N-Methylacridan in Säuren unlöslich und solches wäre auch von Verbindungen der Biacridenformel anzunehmen, wenn sie nicht, wie oben angedeutet, zugleich die Pseudenbasen der quartären Acridan-acridyliumsalze (Formel IXb) wären; diese Salze entstehen aus ihnen infolge der En-oniumkonjugation durch Addition des Säurerestes an den N und des H in die ms-Stellung des anderen Acridenkernes unter Bindungswechsel (10,9′-Anlagerung an Biacriden).

IX



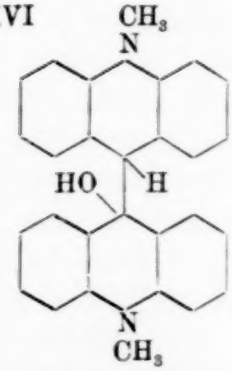
Pseudenbase
gelb, fluoresc.

IXb



Ammoniumsalz
hellgelb, fluor. nicht

XVI



Carbinolbase
Pseudobase

Tatsächlich wird das Dimethyl-biacriden von verdünnten Säuren nicht ohne weiteres aufgenommen und die Salzlösungen, die man erhalten kann, geben mit Alkalien nicht sofort die fluorescierenden Biacridenlösungen zurück, sondern, wie früher in ähnlichen Fällen festgestellt, zuerst die farblosen Carbinole,

die nur allmählich H_2O abspalten und die Fluorescenz entwickeln.

Zur Darstellung des Hydrochlorids löst man Dimethylbiacriden in thiophenfreiem Benzol und leitet einen Strom von trocknem HCl-Gas ein. Die Fluorescenz der Benzollösung verschwindet augenblicklich, gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag des Methylacridan-acridiniumchlormethylates (Form. IX b) aus, der manchmal nach kurzem Stehen krystallin wird. Er löst sich im Wasser mit gelber Farbe ohne Fluorescenz und gibt die Reaktionen auf Luzigeninsalze nicht. Diese wäßrige Lösung reagiert neutral gegen Lackmus. Schüttelt man sie mit Zinkstaub und Benzol, so färbt sich das Benzol rosa (vermutlich Rad. XII).

Durch Oxydationsmittel gehen die Salze des Biacridens in saurer Lösung wieder in Luzigeninsalze über, die Luminescenz zeigen: IX → III.

Bequem erhält man die Salzlösungen (aber nicht in neutraler Lösung), wenn man eine Eisessig- oder Benzollösung des Dimethylacridens mit rauchender Salzsäure versetzt. Etwas Benzollösung wurde mit wenig konz. HCl durchgeschüttelt. Die HCl-Schicht färbt sich schwach gelb, das Benzol entfärbt sich und fluoresciert nicht mehr. Auf Zusatz von NaOH trübt sich die HCl-Schicht (weiß) (Carbinol!); beim Ausschütteln kehrt die Fluorescenz im Benzol zunächst nicht wieder, erst bei längerem Schütteln teilweise; gleichzeitig zeigt die wäßrig alkalische Lösung eine schwach violettrosa Färbung (Rad. VI), die beim Schütteln mit Luft verschwindet. Aus der Benzollösung wird durch Pikrinsäure ein krystallinisches Pikrat gefällt (Schmp. 280° (unkorr.) zersetzt sich bei 295°), dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Lösung des Dimethyl-biacridens in Eisessig-HCl wird mit Benzol durchgeschüttelt, ohne daß sich dieses anfärbte oder fluorescierte; auf Zusatz von NaOH ging beim Umschütteln Fluorescenz ins Benzol, wäßrige Lösung rosa.

Das Methylacridan-acridiniumchlormethylat hat noch insofern Interesse, als die thermische Abspaltung von $ClCH_3$ das Methylacridan-acridin geben muß, VI → V, das natürlich in der tautomeren Form des Monomethyl-biacridens V, wie wir es auf anderem Wege erhalten haben, auftreten muß.

Luzigeninsalze durch Bromaddition an Dimethylbiacriden (XI → III)

Etwas Benzollösung wurde mit einigen Tropfen Brom in Benzol versetzt. Das Luzigenin-dibromid fiel sofort krystallisiert aus, ließ sich mit Wasser ausschütteln und gab die Luminescenzreaktion.

II. Monomethylderivate des Biacridyls (Formel II, V, VIII)

Brommethylat, $C_{26}H_{16}N_2(CH_3Br)$, M = 451

2 g Biacridyl werden in 300 ccm Toluol gelöst und mit 5 ccm Dimethylsulfat[1]) mehrere Stunden gekocht. Das krystallisierte Additionsprodukt scheidet sich an den Wänden des Kolbens aus, wird zur Befreiung von anhaftendem Biacridyl abgesaugt und mit heißem Toluol gewaschen. Das trockne Methylsulfat wird in wenig heißem Wasser gelöst, filtriert und mit KBr umgesetzt. Das Bromid scheidet sich sofort oder nach kurzem Eindampfen in gelben Krystallen aus. Die Toluolmutterlauge liefert nach Zusatz von Dimethylsulfat beim Kochen noch eine zweite Portion Sulfat. Das Monomethylsulfat krystallisiert in gelben Nadeln, die sich bei 290° unkorr. dunkel färben und oberhalb 350° (unkorr.) schmelzen.

Das Bromid geht bei 280—290° unkorr. in ein weißes Pulver über, das erst oberhalb 350° (unkorr.) schmilzt (offenbar Abspaltung von CH_3Br zum Biacridyl, I ⇌ II).

Analyse des Bromids

202,5 mg lieferten bei Fällung mit $AgNO_3$ 85,5 mg AgBr, entsprechend 17,97% Br. Ber. 17,81% Br.

Einwaage	H_2O	CO_2	% H	% C
3,520 mg	1,220 mg	9,270 mg	3,88	71,82
3,530 mg	1,308 mg	9,255 mg	4,15	71,51

$C_{22}H_{19}N_2Br$ Ber. H 4,21 C 71,82

Aus der alkoholischen Lösung des Bromids fällt eine alkoholische Lösung von Na-Pikrat ein krystallisiertes Pikrat, Schmp. 305° u. Zers.

4,351 mg Subst.: 0,45 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{27}H_{19}N_2(C_6H_2N_3O_7)$ Ber. N 11,67 Gef. N 11,6 (Monopikrat)

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 225.

Als wir zuerst versuchten, anstatt mit Natriumpikrat mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäure zu fällen, entstand auch ein gelbes Pikrat. Es ist jedoch nicht einheitlich, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und die Werte der Stickstoffanalyse liegen zwischen Mono- und Di-Pikrat.

Jodkalium fällt aus der Methylsulfatlösung das Jodid, $C_{27}H_{19}N_2J$. Aus Alkohol kommt es in dunkelroten Krystallen und verhält sich beim Erhitzen genau wie das Bromid.

Ferricyanid. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Bromids mit alkalischer Ferricyankalilösung in der Kälte fällt zuerst ein gelber krystalliner Niederschlag aus. Er ist in heißem Wasser wenig löslich und krystallisiert daraus in glänzenden gelben Nadeln. Schmp. 250° u. Zers.

Das Salz gibt in wäßriger Lösung die Berlinerblau-Reaktion.

3,840 mg Subst.: 0,40 ccm N (24°, 739 mm),

entsprechend 11,64% N. Ber. auf Tri-monomethyl-diacridylium-ferricyanid 12,7% N. Die Differenz von 1% läßt sich aus der schlechten Verbrennbarkeit des Salzes erklären.

Wird der Ferricyanidversuch in der Hitze ausgeführt, so scheiden sich ziegelrote Flocken ab, die den aus den Luzigeninsalzen bei gleicher Behandlung entstehenden ähnlich sehen und die sich aus Benzol umkrystallisieren lassen. Schmelzpunkt 345°.

3,800, 3,655 mg Subst.: 11,877, 11,480 mg CO_2, 1,635, 1,567 mg H_2O.

Gef. C 85,25, 85,66 H 4,81, 4,80

Diese Zahlen stimmen auf einen inneren Äther der Carbinolbase ms-Acridyl-N-methyl-acridanol $(C_{27}H_{19}N_2)_2O$: %C 85,4, %H 5,0, der ohne Oxydation entstehen kann; er müßte mit Säuren die Ausgangssalze zurückgeben. Ein Oxydationsprodukt, das H_2 weniger enthält, würde aber auch mit den Analysen stimmen. Aus der Benzollösung fällt mit Pikrinsäure ein Pikrat. Die Substanz ist in HCl löslich mit gelber Farbe. Die Untersuchung des O-Verbrauches, sowie dieser Salze wird die Reaktion aufklären.

Reaktionen des Monobrommethylates II. Versetzt man eine wäßrige Lösung des quartären Salzes mit Natronlauge ohne Oxydationsmittel, so hat man wie bei den Luzigenin-

salzen den Eindruck, daß die primär entstehende Carbinolbase unter Bildung von violetten radikalähnlichen Produkten disproportioniert. Wir haben daher die Reduktionsprodukte zu fassen gesucht.

Reduktion des Monobrommethylates II zum Radikal V und Monomethyl-biacriden VIII

Beim Schütteln der neutralen wäßrigen Lösung des Bromids mit Benzol und Zn-Staub färbt sich das Benzol violett und zugleich tritt grüne Fluorescenz auf, die nach kurzer Zeit verschwindet, während sich der Zinkstaub mit einer violetten Kruste bedeckt. Die Farbe der Benzollösung bleibt beim Schütteln mit Luft unverändert. Beim Abdunsten hinterbleibt aber ein dunkelgefärbter, undeutlich krystallinischer Rückstand. Mit Pikrinsäure in Benzol fällt ein Pikrat in gelben Nadeln Schmp. 220°.

4,523 mg Subst.: 0,555 ccm N (24°, 748 mm)

entsprechend 13,9% N.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß die violette Farbe des Benzols beim Ansäuern verschwindet und beim Neutralisieren im ersten Moment nicht wiederkommt, haben wir die Reduktion in saurer Lösung durchgeführt: Eine wäßrige Lösung des Brommethylates wird mit HCl stark angesäuert und mit Zinkstaub und Benzol geschüttelt. Die Benzolschicht färbt sich — im Gegensatz zum vorigen Versuch — gelb mit grüner Fluorescenz, zeigt also die typischen Biacriden-farberscheinungen; nach einigen Minuten schlägt die Farbe um, wird bräunlich und geht schließlich in das Violettrot vom vorigen Versuch über. Führt man den Versuch unter Ausschluß von Sauerstoff aus, so tritt der Farbumschlag während einer Versuchsdauer von 3 Stunden nicht ein. Man kann auch das Methyl-biacriden durch Abdunsten unter O-Ausschluß in fester Form erhalten; die mit diesem bereiteten Ätherlösungen oder der mit Äther statt Benzol angestellte Reduktionsversuch zeigen, daß in Äther das Auftreten des violetten Radikals V langsamer erfolgt als in Benzol. Diese Erscheinungen werden verständlich, wenn man bedenkt, daß das Radikal seiner Konstitution nach in saurer Lösung in die quart. Salze des Monomethyl-biacridyliums II und das quart. Salz der Pseudenbase VIII disproportioniert.

Dehydrierung des Methyl-biacridens (VIII) zum Radikal (V) und monoquart. Salzen des Methyl-biacridyliums (II)

Recht deutlich sieht man die Oxydationswirkung der Luft, wenn man die gelbe fluorescierende Benzollösung des Methylbiacridens rasch von einer Capillare aufsaugen läßt. Der violette Farbumschlag steigt allmählich vom offenen Ende der Capillare zum geschlossenen hinab (VIII → V).

Die Untersuchung der Radikale verlangt bekanntlich besondere, quantitatives Arbeiten unter Luftabschluß gestattende Methoden. Folgender rohe Versuch, den wir der Anregung des Hrn. Prof. Dr. Schneider verdanken, bestätigt unsere Auffassung:

Biacridylbrommethylat in verdünnter Salzsäure gelöst, wird mit Zn-Staub und Benzol geschüttelt. Von der rein gelben, grün fluorescierenden Benzolschicht werden zwei gleiche Volumina abpipetiert. Der eine Teil wird sofort mit Jodlösung in Benzol titriert, der zweite Teil solange mit Luft geschüttelt, bis die Farbe vollständig in violett umgeschlagen und die grüne Fluorescenz verschwunden ist, und erst dann mit derselben Jodlösung titriert. Der Jodverbrauch des ersten Versuches war zweimal so groß wie der des zweiten (innerhalb der Fehlergrenze des nicht sehr scharfen Umschlagpunktes) wie es die Theorie der Radikalbildung verlangt:

$$\text{VIII} + 2\,\text{J} = \text{II}; \qquad \text{V} + \text{J} = \text{II}$$

Danach wird es überhaupt fraglich, ob das violette Radikal primär durch Reduktion des Brommethylates in neutraler Lösung entsteht II → V (so plausibel die Auffassung ist, das Zn setze das edlere Ammoniumradikal in Freiheit) und nicht sekundär durch Luftoxydation des Methylbiacridens in neutraler Lösung: II → VIII → V. Darauf deutet auch das Auftreten der grünen Fluorescenz in der violetten Benzollösung.

III. Nichtalkylierte Biacridylderivate

Biacridyl, $C_{26}H_{16}N_2$ (Formel I)

Biacridyl, die Muttersubstanz der ganzen Reihe, entsteht durch thermische Dissoziation des Luzigenin-dijodids[1]) und

[1]) D. u. D., Ber. 42, 1179 (1909).

auch aus dem Dibromid unter Abspaltung von CH_3Br in glatter Reaktion (III→I). Es ist recht schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus Toluol im Soxhlet erhält man kleine schwach gelbliche Krystalle. In Säuren löst es sich unter Salzbildung mit gelber Farbe. Bei 250° fängt es an zu sublimieren. Das Sublimat schmilzt bei 382° (unkorr. Therm. bis 310° im Block).

Die Lösungen des Biacridyls sind so gut wie farblos und fluorescieren nicht, wodurch es sich scharf von denen des Biacriden unterscheidet.

Dimethyl- und Diäthyl-sulfat lassen beim Kochen in Toluol mit Biacridyl die monoquartären, oben beschriebenen, in Toluol unlöslichen Salze ausfallen I→II. Die diquartären Luzigeninsalze entstehen nur, wenn man ohne Lösungsmittel mit Dimethylsulfat bis zum Siedepunkt längere Zeit erhitzt, da hierbei die Monosalze in Lösung bleiben und sich der weiteren Einwirkung nicht entziehen: II→III.

Biacriden, $C_{26}H_{18}N_2$ (Formel VII)

Einigermaßen überraschend war es, auch die Reduktion des Biacridyls zu Biacriden zu sehen.

Biacridyl wird in 18-prozent. Salzsäure gelöst und etwas Zinkstaub zugegeben, kurze Zeit geschüttelt und sofort abfiltriert. Ist die salzsaure Lösung noch stark gelb gefärbt, so wird die Operation wiederholt. Der abfiltrierte Zinkstaub ist gelb gefärbt und enthält praktisch alles Biacriden, das nach Trocknen im Soxhlet mit Benzol extrahiert wird und dabei auskrystallisiert. Kleine gelbe Blättchen Schmp. 392° (unkorr. Therm. bis 310° im Block).

3,664 mg Subst.: 0,248 ccm N_2 (20°, 747 mm).

$C_{26}H_{18}N_2$ Ber. N 7,82 Gef. N 7,75

In Benzol ist die Verbindung recht schwer löslich mit hellgelber Farbe, entwickelt aber in den verdünntesten Lösungen die charakteristische gelbgrüne Fluoreszenz. In verdünnten Säuren ist es als Pseudenbase (disekundäres Amin) nicht ohne weiteres löslich, und die gelben HCl-Salze oder ZnCl-Doppelsalze VIIb, die man beobachtet, leiten sich von der umgelagerten Form eines sekundär-tertiären Amins (Acridyl-acridan) ab; sie

verlieren wahrscheinlich mit Leichtigkeit HCl beim Erwärmen und geben unter Bindungswechsel die Pseudenbase zurück:

$$HN:(C_6H_4)_2:C{=}C:(C_6H_4)_2:NH$$

Pseuden-base VII

$$\xrightarrow[\longleftarrow]{AcH} (AcH):N{\leqslant}(C_6H_4)_2{\geqslant}C{-}CH:(C_6H_4)_2:NH$$

Oniumsalz VII b

Die zweibasischen Salze des Biacridyls III werden zuerst in diese einbasischen Salze durch Reduktion des einen Acridinkernes zur Acridanform verwandelt und geben unter HCl-Verlust das Biacriden.

Das Biacriden ist seiner Formel nach ein Dimeres des Acridins, aber seine Salze haben im Vergleich mit den Acridinsalzen nur den halben Gehalt an Säure, da der Acridankern nicht salzbildend ist.

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XLVI

Synthese der 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäuren

Von **Hanns John** und **Ernst Pietsch**

(Eingegangen am 17. Juni 1935)

Über die Darstellung der hydrierten 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure wurde bereits von mehreren Seiten berichtet. — Das im D.R.P. 342048 von Fr. Zuckmayer[1]) beschriebene Verfahren hat die Gewinnung einer 2-Phenyl-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure bzw. deren Substitutionsprodukte zum Gegenstand. Die dort durch Behandlung der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure mit Eisen und Salzsäure oder Natriumamalgam oder durch Reduktion an der Quecksilberkathode erlangte Verbindung schmilzt bei 149°. A. Skita und W. Brunner[2]) erhielten durch Einwirkung von Wasserstoff auf die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure bei Gegenwart von kolloidem Platin und unter Anwendung von 1 Atmosphäre Überdruck eine tetrahydrierte Säure vom Schmp. 218°. Bei 3 Atmosphären Überdruck eine bei 330° schmelzende Dekahydro-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure. Das D.R.P. 351464 der Chemischen Werke Grenzach[3]) bezweckt die Bereitung von Derivaten einer durch elektrolytische Reduktion dargestellten hydrierten 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 167°. A. Skita und C. Wulff[4]) gewannen später unter Anwendung der gleichen,

---

[1]) Houben, Fortschr. d. Heilstoffch. V, 329; Chem. Zentralbl. **1921**, IV, 1225.

[2]) Ber. **49**, 1597 (1916).

[3]) Houben, Fortschr. d. Heilstoffch. V, 423; Chem. Zentralbl. **1922**, IV, 206.

[4]) Ber. **59**, 2683 (1926).

oben erwähnten Methode aus 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure ein bei 163—165° schmelzendes Produkt, das sie durch die Liebermannsche Reaktion und durch Acetylierung als 2-Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure erkannten, und stellten die 2-Cyclohexyl-Py-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure dar, deren Decarb-oxylierung das 2-Cyclohexyl-Py-tetrahydro-chinolin ergab.

Das 2-Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin erhielten O. Doebner und W. v. Miller[1]) durch Behandlung von 2-Phenyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure, J. v. Braun, A. Petzold und J. Seemann[2]) durch Hydrierung der Base unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, A. Skita und C. Wulff[3]) durch trockne Destillation der vorstehend genannten 2-Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure.

Bei der Kondensation von Hexahydrobenzaldehyd, Anilin und Brenztraubensäure erlangten A. Skita und C. Wulff[4]) zwei Säuren, die sich durch ihre Löslichkeit in Benzol unterschieden. Die darin leicht lösliche — in einer Menge von 44% d. Th. bezogen auf Hexahydrobenzaldehyd erlangte — 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure schmolz bei 137°, ihr Methylester kam aus Äther in feinen, bei 54—55° schmelzenden Nadeln, Destillation der Säure mit Natronkalk lieferte das 2-Cyclohexyl-chinolin vom $Sdp._{20}$ 180—183°, dieses bei der Hydrierung das 2-Cyclohexyl-Py-tetrahydro-chinolin.

Im nachfolgenden sei die Darstellung der 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure aus Isatin und Hexahydroacetophenon beschrieben. — Das Keton wurde in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. Dr. N. Zelinsky, Moskau, zur Verfügung gestellt, dem auch an dieser Stelle hierfür nochmals bestens gedankt sei. — 15-stündiges Erwärmen der Komponenten mit der 5-fachen Menge 33-prozent. Kalilauge ergab in einer Ausbeute von 90% d. Th. eine Säure vom Schmp. 198°, welche Konstante sich weder durch Umfällen noch Umkrystallisation aus Alkohol und aus Toluol änderte. Der Methyl- und Äthylester waren ölige Flüssigkeiten, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. Decarboxylieren der Säure führte zu

[1]) Ber. **19**, 1198 (1886).
[2]) Ber. **55**, 3779 (1922).
[3]) a. a. O. [4]) a. a. O.

einem hellbraunen Öl, das gleichfalls vorläufig nicht fest wurde. — Durch Einwirkung von Hexahydroacetophenon auf 5-Jod-isatin und auf 5,7-Dimethyl-isatin entstanden mit 91% d. Th. die 2-Cyclohexyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure und die in Äther lösliche 2-Cyclohexyl-6,8-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure. Bei Kondensation des gleichen Ketons mit o-Amido-acetophenon nach P. Friedländer[1]) wurden 11% des angestrebten 2-Cyclohexyl-4-methyl-chinolins erlangt, das als Pikrat isoliert wurde.

Beschreibung der Versuche

2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure

3 g Methyl-cyclohexyl-keton, 3,7 g Isatin und 5 g Kali, gelöst in 10 ccm Wasser, werden auf dem Wasserbade 15 Stunden erhitzt, hierauf nochmals 0,6 g Isatin zugefügt, weitere 10 Stunden erwärmt, dann der Inhalt des Kolbens in 200 ccm Wasser gegossen und die filtrierte Lösung mit 2 n-Essigsäure neutralisiert. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wird der weiße krystallinische Niederschlag neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge 5,5 g. Schmelzpunkt — nach Sintern bei 112° — bei 189°. Zwecks Reinigung wird zunächst in 35 ccm 7-prozent. Soda gelöst, die Lösung nach Zugabe von etwas Tierkohle filtriert, das Filtrat mit 2 n-Essigsäure neutralisiert, nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank die Fällung wie eben beschrieben behandelt und bei 100° getrocknet. Menge: 3,7 g. Schmp. 189°. Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol ergibt 3,5 g lange, farblose Nadeln, die bei 189° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm Toluol erhöht nicht den Schmelzpunkt. — Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit bei 212° schmelzender 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure: 188—200°.

0,2208 g Subst.: 11,2 ccm N (22°, 739 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$ Ber. N 5,49 Gef. N 5,55

0,5000 g Subst.: 18,9 ccm n/10-KOH. Ber. 19,61 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Amylalkohol, Benzol, Toluol, fast nicht in Wasser.

---

[1]) Ber. **15**, 2574 (1882); **16**, 1833 (1883); **25**, 1752 (1892); dies. Journ. [2] **111**, 65 (1925).

Chlorhydrat lange, farblose, prismatische, Sulfat und Nitrat farblose, seidenglänzende Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung farblose, rhombische Prismen, Kaliumferrocyanid breite, hellgrüne, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine Abscheidung dunkelbrauner Nadeln. — Li-, Sr- und Ba-Salz sind bei Zimmertemperatur leicht löslich, das Be-, Al- und V-Salz bilden farblose, rechteckige Platten, das Mg-Salz farblose dünne, meist zu sternförmigen Drusen vereinigte Nadeln, Ca-, Cr- und Mn-Salz erscheinen als weiße, krystallinische Niederschläge, das Ni-Salz als gelbe, amorphe Fällung, das Cu-Salz als hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Das in heißem Wasser lösliche Fe-Salz bildet braune, meist schieferartig angeordnete, derbe Platten, Ag-, Cd- und Hg-Salz weiße, krystallinische Niederschläge, das in der Hitze lösliche Pb-Salz farblose Prismen, das Bi-Salz eine weiße, amorph erscheinende Fällung.

2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester

0,5 g Säure (Schmp. 189°) werden mit 7 ccm absolutem Methylalkohol und 0,9 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird in 100 ccm kalten Wassers gegossen, mit Soda alkalisiert, nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank die ölige Fällung in Äther aufgenommen, der Auszug neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene hellbraune Öl wiegt 0,6 g, es wird — in 10 ccm Alkohol gelöst — mit 5 ccm kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäure versetzt und die erhaltene Lösung zur Trockne gebracht. Die so erlangten hellgelben Krystalle, die 0,8 g wiegen und bei 105° schmelzen, werden mit kaltem Wasser pikrinsäurefrei gewaschen, wodurch 0,5 g eines hellgelben Pulvers vom Schmp. 135° gewonnen werden, das nach Trocknen mit 100 ccm Äther gewaschen und aus 10 ccm Benzol umgelöst wird. Es resultieren 0,5 g hellgelbe Prismen, die bei 136° schmelzen. Nachfolgendes Umlösen aus 10 ccm Chloroform erhöht nicht den Schmelzpunkt. — Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem bei 160° schmelzenden Pikrat des 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methylesters: 126°.

0,1883 g Subst.: 19,0 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{23}H_{22}O_9N_4$ Ber. N 11,24 Gef. N 11,30

Verreiben des Pikrates mit Ammoniak liefert ein gelbes Öl, das auch nach längerem Abkühlen nicht erstarrt. — Der Ester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester

Aus 1 g Säure in 14 ccm absolutem Alkohol und 1,8 ccm konz. Schwefelsäure wie vorstehend: 1,2 g Pikrat vom Schmp. 152—156°. Waschen mit Wasser liefert 1 g eines hellgelben Pulvers vom Schmelzpunkt 156°. Umlösen desselben aus Benzol, nachfolgend aus Chloro-

form ergibt 1 g hellgelbe Prismen, die bei 157° schmelzen. — Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem bei 149° schmelzenden Pikrat des 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylesters: 134°.

0,1576 g Subst.: 15,2 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{24}H_{24}O_9N_4$ Ber. N 10,94 Gef. N 10,86

Verreiben mit Ammoniak liefert ein hellbraunes Öl, das auch nach längerem Abkühlen nicht erstarrt. — Der Ester löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2-Cyclohexyl-chinolin

1 g bei 110° getrocknete Säure wird durch vorsichtiges Erhitzen zum Schmelzen gebracht und nach beendeter Gasentwicklung das Produkt abdestilliert. Das ölige, braune Destillat — Menge: 0,6 g — wird in Äther gelöst, die Lösung erst mit 2 n-Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernung des Äthers erhaltene dickflüssige Rückstand wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Die so erhaltene Fällung wiegt 0,8 g. Schmp. 157°. Umkrystallisation aus Alkohol, nachfolgend aus Toluol, liefert 0,7 g hellgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 162°.

0,2068 g Subst.: 22,7 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{21}H_{20}O_7N_4$ Ber. N 12,73 Gef. N 12,64

Das durch Verreiben dieses Pikrats mit Ammoniak gewonnene 2-Cyclohexyl-chinolin ist ein hellbraunes Öl, das auch nach langem Stehen im Eisschrank nicht erstarrt und sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst.

2-Cyclohexyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure

1 g Methyl-cyclohexyl-keton und 2,5 g 5-Jod-isatin[1]) in 5 g 33-prozent. Kalilauge wie oben beschrieben: 2,8 g Säure vom Schmp. 218—221°. Nach Umfällen 2,4 g bei 220—223° schmelzende Substanz. Aus 50 ccm Alkohol 1,9 g farbloser Nadeln vom Schmp. 227°. Nachfolgende Umkrystallisation aus Chlorbenzol erhöht den Schmelzpunkt nicht.

0,200 g Subst.: 5,4 ccm n/10-KOH. Ber. 5,50 ccm.

[1]) W. Borsche, H. Weussmann u. A. Fritsche, Ber. 57, 1700 (1924).

Die Säure löst sich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, schwerer in Äther, fast nicht in Petroläther, Benzin, 2 n-Salzsäure und 2 n-Schwefelsäure.

Nitrat lange, gelbe, in heißem Wasser lösliche Prismen. — Be-, Mg- und Ag-Salz sind farblose Nadeln, Ce-, Bi- und Ba-Salz farblose Prismen. Das Sr- und Pb-Salz erscheinen als farblose, das Cu-Salz als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, das Al-, Ca-, Hg- und Cd-Salz als farblose, das Cr-Salz als graue, das Ni-Salz als grüne, amorphe Fällungen.

2-Cyclohexyl-6,8-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure

1 g Methyl-cyclohexyl-keton und 1,6 g 5,7-Dimethyl-isatin [1]) in 5 g 33-prozent. Kalilauge wie oben: 1,7 g Säure vom Schmelzpunkt 195°. Nach Umfällen 0,9 g bei 200° schmelzende Substanz. Aus Äther 0,7 g farbloser Nadeln, die bei 206° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 12 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt nicht.

0,200 g Subst.: 6,95 ccm n/10-KOH. Ber. 7,07 ccm.

Die Säure löst sich leicht in kaltem Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Benzin.

Das Chlorhydrat bildet farblose, breite Nadeln, das Nitrat farblose, derbe Platten, das Sulfat ist leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, farblose Nadeln, Kaliumchromat einen gelben, krystallinischen Niederschlag, Kaliumferrocyanid hellgrüne Blättchen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung die Abscheidung eines gelben krystallinischen Niederschlages. — Be-, Sr- und Mg-Salz sind farblose Nadeln, Ca-, Pb- und Ba-Salz ein farbloser, Cu-Salz ein blauer, krystallinischer Niederschlag. Ag-, Cd- und Bi-Salz erscheint als farblose, das Al-Salz als gelbe, das Cr-Salz als graue, das Ni-Salz als grüne und das Ce-Salz als rosafarbene, amorphe Fällung.

2-Cyclohexyl-4-methyl-chinolin

3 g Methyl-cyclohexyl-keton und 3,2 g o-Amido-acetophenon werden in 36,6 ccm Alkohol gelöst, 66,6 ccm 10-prozent. Natronlauge zugegeben und die Lösung 25 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestilliert, das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit Äther mehrmals extrahiert, die Auszüge neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers verbleibt ein gelbes

[1]) D.R.P. Anm. J. 33975, IVa (12 p) [2] (1930).

Öl. Menge: 0,8 g. Dieses Produkt wird — in 10 ccm Alkohol gelöst — mit 10 ccm einer alkoholischen Pikrinsäure versetzt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag filtriert und so 1 g gelber Krystalle erhalten, die bei 171° schmelzen. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol ergibt 0,8 g hellgelber Nadeln vom Schmp. 178°. Nochmalige Umkrystallisation aus Benzol erhöht den Schmelzpunkt nicht.

0,1620 g Subst.: 17,5 ccm N (14°, 746 mm).

$C_{22}H_{22}O_7N_4$ Ber. N 12,34 Gef. N 12,41

Das durch Verreiben dieses Pikrates mit Ammoniak gewonnene 2-Cyclohexyl-4-methyl-chinolin ist ein hellbraunes Öl, das auch nach langem Stehen im Eisschrank nicht erstarrt und sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst.

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Chinolinderivate, XLVII

2-Phenyl-2′-amino-chinolin und 2-Phenyl-3′-amino-chinolin

von **Hanns John** und **Ernst Pietsch**

(Eingegangen am 17. Juni 1935)

Das D.R.P. 279195[1]) bezweckt die Darstellung von Derivaten der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder 2,2′-, 2,3′- oder 2,4′-Nitro-phenyl-chinolin-4-carbonsäure mit reduzierenden Mitteln behandelt oder Anilin, Brenztraubensäure und o-, m- oder p-Amino-benzaldehyd in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken läßt.

Bequemer und in fast theoretischer Ausbeute werden die genannten Säuren durch Kondensation des entsprechenden Aminoacetophenons mit Isatin[2]) bereitet. — Über die Löslichkeit der 2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure in Wasser wurde schon in dem zitierten D.R.P. Mitteilung gemacht. Hier sei bemerkt, daß bei der Umkrystallisation derselben aus Wasser vollkommen weiße und dunkelrote Nadeln erhalten werden. Bei raschem Abkühlen scheiden sich erstere aus, die roten, welche bedeutend schwerer löslich sind, bei langsamen Erkalten. Umfällen der Säure unter den üblichen Bedingungen liefert weiße Krystalle. — Durch Decarboxylierung der 2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure und 2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure unter normalem Druck werden in einer Menge von 78 bzw. 65% die bisher unbekannten im Titel genannten Amine erlangt.

[1]) Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, J. Houben, Fortschr. d. Heilstoffch. IV, 399.

[2]) Vgl. hierzu H. John, dies. Journ. [2] **139**, 98 (1934).

Im Hinblick auf die bereits veröffentlichten Ergebnisse der das Studium der Reaktionsfähigkeit der 4′-ständigen Aminogruppe betreffenden Untersuchung[1]) wurden Derivate dieser Basen bereitet, von denen einige im nachfolgenden beschrieben seien. — Einwirkung von Formaldehyd und Kaliumcyanid nach dem von H. John und G. Behmel[2]) angegebenen Verfahren[3]) auf jene Amine führte nicht zu den angestrebten β-Aminoessigsäuren. Trotz mehrfacher Variation der Bedingungen wurden in beiden Fällen immer nur sodalösliche Produkte gewonnen, aus denen vorläufig keine einheitlichen Substanzen isoliert werden konnten.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure

25 g o-Amido-acetophenon, 30 g Isatin und 41,5 g Kali in 83 ccm Wasser werden 20 Stunden erhitzt, dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert, mit Essigsäure angesäuert, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 47,5 g. Schmp. 225°. Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure liefert 46 g Säure, die bei 226° schmilzt. Umkrystallisation aus 600 ccm Amylalkohol ergibt hellgelbe Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Das D.R.P. 279195 gibt als Schmp. 226° an.

0,1646 g Subst.: 15,8 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 10,61 Gef. N 10,65

Die Säure löst sich in heißem Amylalkohol und Eisessig, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, fast nicht in Kohlenwasserstoffen, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li–, Mg–, Rb– und Ba–Salz sind leicht löslich, Al– und Ca–Salz bilden kleine gelbe Nadeln, Be–, Ag–, Cd–, Hg– und Pb–Salz erscheinen als gelbe krystalline Niederschläge, Cr–, Mn–, Fe–, Ni– und Cu–Salz als gelbe amorphe Fällungen.

2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester

1 g Säure, 14 ccm absoluter Methylalkohol und 1,8 ccm konz. Schwefelsäure: 0,8 g Ester. Schmp. 73°. Äther erhöht auf 78°. Benzin, nachfolgend Benzol liefern gelbe Prismen, die bei 82° schmelzen.

0,1709 g Subst.: 15,7 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 10,35

Der Ester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

[1]) a. a. O.

[2]) Dies. Journ. [2] **135**, 215 (1932).

[3]) Vgl. hierzu auch H. John, dies. Journ. [2] **139**, 183 (1934).

2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester

1 g Säure wie oben: 1 g bei 70° schmelzende Substanz. Umlösen aus Äther, Umkrystallisation aus Benzol, nachfolgend aus Benzin liefert hellgelbe Prismen vom Schmp. 73°.

0,1520 g Subst.: 12,9 ccm N (15°, 737 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,57

2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester

1 g Säure, 14 ccm absoluter n-Propylalkohol und 1,8 ccm konz. Schwefelsäure wie oben: 1 g Ester. Schmp. 87°. Umlösen aus Äther, nachfolgende Umkrystallisation aus Benzin liefert hellgelbe Prismen. Schmp. 94°.

0,0620 g Subst.: 5,3 ccm N (25°, 748 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,33

2-Phenyl-2′-amino-chinolin

20 g bei 120° getrocknete Säure werden zum Schmelzen gebracht und nach beendeter Gasentwicklung das Produkt abdestilliert. Menge: 10 g. Schmp. 146°. Lösen in 50 ccm 2 n-Salzsäure, Kochen der Lösung mit Tierkohle, Alkalisieren des Filtrates mit Ammoniak, Waschen des Niederschlages und Trocknen bei 100°, ergibt 9 g eines bei 148° schmelzenden Produktes. Alkohol, nachfolgend Benzol liefern hellgelbe Nadeln. Schmp. 161°.

0,1574 g Subst.: 18,0 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,73 Gef. N 12,82

Das Amin löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-2′-acetylamino-chinolin

0,5 g Amin und 5 ccm Eisessig werden 10 Stunden erhitzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Alkohol befeuchtet und wieder zur Trockne gebracht. Menge: 0,5 g. Schmp. 127°. Umlösen aus Äther, nachfolgende Umkrystallisation aus 70-prozent. Alkohol liefert farblose Prismen. Schmp. 133°.

0,1395 g Subst.: 13,0 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,69 Gef. N 10,70

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol, Äther und Chloroform, schwerer in Petroläther und Benzin.

2-Phenyl-2′-diacetylamino-chinolin

0,5 g Base und 5 ccm Essigsäureanhydrid werden 10 Stunden erhitzt und das Produkt dann wie oben aufgearbeitet. Menge: 0,5 g. Schmp. 116°. Umlösen aus Äther und hierauf aus Benzol, nachfolgende Umkrystallisation aus 70-prozent. Alkohol ergibt farblose Nadeln. Schmp. 120°.

0,1072 g Subst.: 8,8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,22 Gef. N 9,44

Die Diacetylverbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolyl-2′-harnstoff

1 g Amin wird in 10 ccm n/1-Salzsäure gelöst, 0,5 g Kaliumcyanat in 15 ccm Wasser zugefügt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, dann 48 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag mit Soda verrieben, gewaschen und getrocknet. Menge: 1,1 g. Schmp. 190°. Umkrystallisation aus Alkohol, nachfolgend aus Chlorbenzol liefert farblose Prismen. Schmelzpunkt 210°.

0,1000 g Subst.: 14,0 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$ Ber. N 15,97 Gef. N 15,88

Der Harnstoff löst sich in Benzol, Toluol, Chlorbenzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol und Äther, fast nicht in Petroläther und Benzin.

2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure

5 g m-Amido-acetophenon, 6 g Isatin und 8,3 g Kalilauge in 16,6 ccm Wasser werden 20 Stunden erhitzt und hierauf der Versuch wie früher beschrieben aufgearbeitet. Ergebnis: 8,5 g Substanz. Schmp. 180°. Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure liefert 8,3 g Säure. Schmp. 185°. Umkrystallisation aus 2500 ccm Wasser ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 228°. Das D.R.P. 279195 gibt als Schmp. 227—228° an.

0,2101 g Subst.: 19,9 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 10,61 Gef. N 10,48

Die Säure löst sich in heißem Wasser, fast nicht in Alkoholen und den gebräuchlichen Kohlenwasserstoffen, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Mg-, Fe-, Rb- und Ba-Salz sind leicht löslich, Be-, Al-, Mn- und Zr-Salz bilden gelbe Nadeln, das Ni-, Cu-, Cd-, Hg- und Pb-Salz erscheint als gelber, das Ag-Salz als weißer krystallinischer Niederschlag, das Ca-Salz als gelbe amorphe Fällung.

2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester

1 g Säure liefert wie oben behandelt 1 g Ester. Schmp. 112°. Äther erhöht auf 120°. Heptan, nachfolgend Benzol ergeben gelbe derbe Platten. Schmp. 122°.

0,1545 g Subst.: 13,6 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 9,94

Der Ester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester

1 g Säure in 14 ccm absolutem Alkohol und 1,8 ccm konz. Schwefelsäure wie oben: 1 g hellgelbes Öl, das nach Umkrystallisation aus Heptan, nachfolgend Hexan, hellgelbe Nadeln ergibt, die bei 60—61° schmelzen.

0,1010 g Subst.: 8,2 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,54

Der Ester löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3′-amino-chinolin

20 g bei 120° getrocknete Säure werden wie früher decarboxyliert. Menge: 10,8 g. Schmp. 90°. Aufarbeitung wie bereits mitgeteilt. Ergebnis: 10,5 g eines bei 118° schmelzenden Produktes. Toluol, nachfolgend Chlorbenzol liefern gelbe Prismen. Schmp. 122°.

0,0828 g Subst.: 9,1 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,73 Gef. N 12,51

Das Amin löst sich leicht in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Äther, schwerer in Petroläther und Benzin.

2-Phenyl-3′-acetylamino-chinolin

Nach 10-stündigem Erhitzen von 1 g Amin und 10 ccm Eisessig wie früher 1,1 g Substanz. Schmp. 135°. Umkrystallisation aus Benzol, nachfolgend aus Benzin liefert farblose Stäbchen. Schmp. 135°.

0,2957 g Subst.: 27,7 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,69 Gef. N 10,71

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform und Benzin, schwerer in Äther und Petroläther.

2-Phenyl-3′-diacetylamino-chinolin

1 g Base und 10 ccm Essigsäureanhydrid werden 30 Stunden erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Menge: 1,1 g. Schmp. 126—128°. Umkrystallisation aus 1 : 1 Benzol–Benzin, nachfolgend aus Heptan liefert farblose, meist zu kugeligen Drusen vereinigte Nadeln. Schmp. 130°. Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem mono-Acetylderivat: 115°.

0,1090 g Subst.: 9,3 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,22 Gef. N 9,40

Das Diacetylprodukt löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3'-benzylidenamino-chinolin

1 g Base und 0,5 g Benzaldehyd werden 36 Stunden auf 100° erhitzt. Menge: 1,3 g. Schmp. 65—90°. Umkrystallisation aus Alkohol, nachfolgend aus Benzin und Methylalkohol liefert hellgelbe Krystallplättchen. Schmp. 68—70°.

0,1306 g Subst.: 9,9 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{22}H_{16}N_2$ Ber. N 9,09 Gef. N 8,90

Die Benzylidenverbindung löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Haarmann und Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H.

Über die Konstitution der Methyljonone

Von **Hans Köster**

(Eingegangen am 5. Juli 1935)

Durch Kondensation von Citral mit Methyläthylketon und Cyclisierung der so hergestellten Mischung von n-Methylpseudojonon (Formel I) und iso-Methylpseudojonon (Formel II) entstehen vier isomere Methyljonone (Formel III—VI)[1].

Nur zwei, nämlich die den Formeln III und V entsprechenden Isomeren, bei denen die Lage der Doppelbindung im Ring die gleiche ist wie beim α-Jonon, entstehen bei der Kondensation von α-Cyclocitral mit Methyläthylketon[2]. Dieselben beiden Isomeren werden als Hauptprodukt erhalten, wenn man das Gemisch der beiden Methylpseudojonone mit Phosphorsäure cyclisiert[3]. Die Semicarbazone dieser Methyljonone schmelzen bei 146° und 202°. Welchem der beiden Isomeren die Formel III (α-n-Methyljonon) und welchem die Formel V (α-iso-Methyljonon) zukommt, war bisher unentschieden.

Ein Vergleich der Siedepunkte der aus den umkrystallisierten Semicarbazonen regenerierten, reinen Methyljonone zeigte, daß die Substanz aus dem Semicarbazon Schmp. 202° um 4° niedriger siedete. Das deutete darauf hin, daß dieser Körper der Formel V entsprach, da ja im allgemeinen von zwei Iso-

[1] Haarmann u. Reimer, D.R.P. 150827; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1379.

[2] Haarmann u. Reimer, D.R.P. 133758; Chem. Zentralbl. **1902**, II, 613.

[3] Haarmann u. Reimer, D.R.P. 127424; Chem. Zentralbl. **1902**, I, 235; vgl. auch F. Tiemann, Ber. **33**, 3708 (1900).

meren das mit verzweigter Kette den niedrigeren Siedepunkt besitzt. Auch das indifferente Verhalten desselben Methyljonons gegen kochende Sulfitlösung, von der das andere α-Isomere (aus Semicarbazon Schmp. 146°) gelöst wird[1]), sprach im gleichen Sinne, da angenommen werden kann, daß eine sterische Behinderung durch die in Formel V der Doppelbindung und der Carbonylgruppe benachbarte Methylgruppe die Bildung einer Sulfonsäure verhindert.

Experimentell konnte diese Vermutung durch Behandlung der beiden Isomeren vom α-Jonontypus mit Natriumhypojodit bestätigt werden. Das Keton aus dem Semicarbazon Schmelzpunkt 202° ergab dabei Jodoform. Ihm muß daher die Formel V, welche die Gruppierung CH_3CO— enthält, zugeschrieben werden. Das zum Semicarbazon Schmp. 146° gehörende Isomere, aus dem bei gleicher Behandlung kein Jodoform zu erhalten war, entspricht demnach der Formel III.

Ganz analoge Befunde lieferten die aus β-Cyclocitral und Methyläthylketon[2]) sowie aus Methylpseudojonon mit konz. Schwefelsäure[3]) herstellbaren beiden Methyljonone vom β-Jonontypus (Formel IV und VI), für deren Semicarbazone Schmelzpunkt 140° und Schmp. 182° gefunden wurden. Auch hier ist das aus dem höher schmelzenden Semicarbazon regenerierte Isomere unlöslich in kochender Sulfitlösung. Es siedet um etwa 9° niedriger als das andere Isomere vom β-Typus (aus Semicarbazon Schmp. 140°), das seinerseits auch wieder zur Anlagerung von Sulfit befähigt ist.

Das aus dem Semicarbazon vom Schmp. 182° dargestellte Keton ergab bei der Behandlung mit Natriumhypojodit Jodoform, entspricht also der Formel VI (β-iso-Methyljonon). Das Keton aus dem Semicarbazon Schmp. 140° lieferte unter gleichen Bedingungen kein Jodoform, entspricht also der Formel IV (β-n-Methyljonon).

Auf Grund dieser Feststellungen schlage ich für die vier Methyljonone die hier angewandten, die Konstitution der einzelnen Isomeren kennzeichnenden Benennungen vor.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 249.
[2]) Vgl. Anm. 2, S. 249.
[3]) Vgl. Anm. 3, S. 249.

Zusammenstellung

n-Methylpseudojonon (Formel I)

$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$

iso-Methylpseudojonon (Formel II)

$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_3$

Sdp.$_9$: 125—126°	Semicarbazon: Schmp. 146°	α-n-Methyljonon (Formel III) $CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$ $\quad\quad\quad

Behandlung mit Hypojodit

1. 2,0 g Jod wurden mit 15 ccm reinem Methylalkohol übergossen und unter Kühlen allmählich mit 25 ccm 1 n-Natronlauge versetzt. Dann wurden 0,2 ccm über das Semicarbazon Schmp. 146° dargestelltes Methyljonon zugegeben und durch Umschütteln suspendiert. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad auf 45° erwärmt, vom Heizbad entfernt und noch 5 Min. lang geschüttelt. Es schied sich etwas Öl ab, aus dem auch bei mehrtägigem Aufbewahren sowie auch nach Abtrennen, Aufnehmen in Methylalkohol und Animpfen mit Jodoform keine Krystalle erhalten wurden.

2. 0,2 ccm Methyljonon aus Semicarbazon Schmp. 140° ergaben bei gleicher Behandlung dasselbe Resultat wie Versuch 1, lieferten also kein Jodoform.

3. 0,2 ccm Methyljonon aus Semicarbazon Schmp. 202° wurden der gleichen Behandlung unterworfen. Nach dem Erwärmen schied sich beim Umschütteln am Boden des Kölbchens ein kanariengelber Niederschlag ab. Die wäßrige Lösung wurde abgegossen, die Krystalle mit Wasser und mit Methylalkohol gewaschen. Krystallform: sechseckige Täfelchen. Schmp. 119°. Mischschmelzpunkt mit Jodoform: 119°.

4. 0,2 ccm Methyljonon aus Semicarbazon Schmp. 182° ergaben unter denselben Bedingungen das gleiche Resultat wie Versuch 3; das Jodoform wurde identifiziert, wie dort angegeben. — (Bei Wiederholung der Versuche 1—4 wurden dieselben Ergebnisse erhalten.)

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Zur Kenntnis des Carvacrols, III[1]

Von **Hanns John** und **Paul Beetz**

(Eingegangen 2. Juli 1935)

In den vorhergehenden Veröffentlichungen wurde über Versuche berichtet, welche die Einwirkung von Acetylchlorid auf Carvacrol nach den Verfahren von R. Behn[2]) bzw. K. W. Rosenmund und W. Schnurr[3]) zum Gegenstand hatten. Bei diesen Experimenten wurde die Bildung zweier isomerer Phenolketone beobachtet, von denen das bei 127° schmelzende mit dem von K. W. Rosenmund und W. Schnurr[4]) bereits früher auf gleiche Weise hergestellten identisch war, während das andere sich von diesem durch Schmelzpunkt und Krystallform unterschied.

Daß das Handels-carvacrol merkliche Mengen Thymol enthält, war bekannt[5]). Da aber weder in der Preisliste der chemischen Fabrik von E. Merck, Darmstadt, noch im Index 1929 des genannten Unternehmens betreffs Carvacrol eine diesbezügliche Angabe vorhanden ist, wurde von der Verwendung synthetisch gewonnenen Phenols zunächst abgesehen und bei den vorstehend erwähnten Untersuchungen E. Mercksches Carvacrol, das vorher getrocknet und destilliert worden war, benutzt.

Bei Fortsetzung der Arbeit wurde festgestellt, daß das Carvacrol von E. Merck ebenfalls Thymol enthält. Rückfrage

---

[1]) Vgl. die Mitteilungen I u. II, dies. Journ. [2] **137**, 351—376 (1933).

[2]) D. R. P. 95901 (1901); Chem. Zentralbl. **1898**, I, 1223.

[3]) Ann. Chem. **460**, 80 (1928).

[4]) A. a. O.

[5]) Vgl. u. a. F. W. Klingsted u. E. Sundström, dies. Journ. [2] 116, 308 (1927); Chem. Zentralbl. **1927**, II, 1984.

bei der Firma bestätigte diese Beobachtung. Durch Misch-Schmelzpunktsbestimmungen mit aus Thymol hergestellten Keton und dem durch Behandlung von aus Carvon bereitetem Carvacrol mit Acetylchlorid sowie durch Darstellung geeignet erscheinender Derivate dieser Produkte konnte gezeigt werden, daß die früher p-Aceto-carvacrol genannte Verbindung vom Schmelzp. 127° das schon von R. Behn[1]) erhaltene p-Aceto-thymol und die als o-Aceto-carvacrol bezeichnete — in einer Ausbeute von im Mittel 52% erlangte — Substanz das bisher noch nicht bekannte p-Aceto-carvacrol ist.

Demzufolge sind die in den ersten zwei Abhandlungen mitgeteilten Ketone anders zu benennen: Das in diesem Journal [2] **137**, 353 (1933) beschriebene p-Aceto-carvacrol ist wie vorstehend bereits erörtert, p-Aceto-thymol. Das Acetylprodukt desselben ist 6-Acetyl-3-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, die Mono-nitro-verbindung 2-Nitro-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, die acetylierte Substanz 2-Nitro-6-acetyl-3-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, der Methyläther 2-Nitro-6-acetyl-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, der Äthyläther 2-Nitro-6-acetyl-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, der i-Amyläther 2-Nitro-6-acetyl-3-isoamyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, der Benzyläther 2-Nitro-6-acetyl-3-benzyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol. Das Dinitroprodukt ist 2,5-Dinitro-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, das Amin und Acetamin 2-Amino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol und 2-Acetamino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, der Äthyläther des Amins und der des Acetamins 2-Amino-6-acetyl-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol und 2-Acetamino-6-acetyl-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, das Nitroprodukt des Acetamins 5-Nitro-2-acetamino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, das 3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol ist 2-Oxy-6-acetyl-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol. — Das in diesem Journal [2] **137**, 368 (1933) als o-Aceto-carvacrol erwähnte Keton ist p-Aceto-carvacrol, dessen Mononitroderivat 3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, die Acetylverbindung 3-Nitro-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, der Äthyläther 3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-

[1]) A. a. O.

4-isopropyl-benzol. Die Dinitro-verbindung ist 3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Amin und Acetamin 3-Amino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol und 3-Acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, das N,O-Diacetylprodukt 3-Acetamino-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, der Äthyläther des Acetamins ist 3-Acetamino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol.

Die nähere Erklärung der Tatsache, daß bei der Behandlung von Thymol enthaltendem Carvacrol bzw. von Gemischen dieser Phenole mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Phosphoroxychlorid die Entstehung des p-Aceto-thymols zurückgedrängt wird, ist gleichzeitig mit dem Bestreben, ein Verfahren zu finden, um aus mit Thymol verunreinigtem Carvacrol nur p-Aceto-carvacrol zu erlangen, Gegenstand einer Untersuchung, deren Ergebnisse demnächst bekannt gegeben werden. — Hierorts sei bemerkt, daß bereits K. W. Rosenmund und W. Schnurr[1]) beobachteten, daß u. a. Phosphorsäure die Bildung von Thymolacetat aus p-Aceto-thymol katalytisch begünstigt, und daß in Verfolg der diesbezüglichen eigenen Versuche festgestellt wurde, daß bei der Acetylierung von käuflichem Carvacrol die Ausbeute an p-Aceto-carvacrol dann steigt, wenn die Zugabe des Säurechlorides tropfenweise am Schlusse der einzelnen Operationen erfolgt.

In Ergänzung der schon mitgeteilten Derivate und zwecks eindeutiger Festlegung der Konstitution und Identität der in Frage stehenden auf verschiedene Weise erlangten Phenole erschien auch die Darstellung von Azoverbindungen derselben und Spaltung dieser zu den entsprechenden Aminen[2]) notwendig, über welche Versuche im nachfolgenden berichtet wird.

Beschreibung der Versuche

2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

150 g Kümmelöl (Schimmel & Co., „extrastark" D. 0,963—0,966, α_D: 57° 30′—60°) und 150 g frisch destillierte Ameisensäure (E. Merck, D. 1,22, Sdp. 101°) werden 8 Stunden im

[1]) Ann. chem. **460**, 80 (1928).

[2]) H. John, dies. Journ. [2] **137**, 359 (1933); dies. Journ. [2] **137**, 373 (1933).

schwachen Sieden erhalten. Dann wird die Ameisensäure abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert. Der bei 236—238° übergehende Teil — Menge 111 g — wird in 445 ccm 2 n/1-Natronlauge gelöst, diese Lösung mit 1500 ccm Wasser verdünnt, ein wenig Tierkohle zugesetzt, filtriert, das hellbraune, blanke Filtrat mit 10-prozent. Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, der Äther nach Trocknen mit Natriumsulfat entfernt, der Rückstand fraktioniert und das bei 237,5° Siedende, — Menge 75,4 g — gesondert aufgefangen und nochmals destilliert.

Das so gewonnene Phenol ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 237,5°, die bei — 15° zu büschelförmig vereinigten Nadeln erstarrt und bei + 1° schmilzt.

0,1375 g Subst.: 0,4014 g CO_2, 0,1170 H_2O.

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 79,27 H 9,40 Gef. C 79,52 H 9,47

A. Klages[1]) gibt an: Sdp. 760 mm 239—240°, A. Müller[2]) Sdp. 234—235°.

Darstellung von 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol nach R. Behn[3])

10 g wie vorstehend angegeben gewonnenes Carvacrol (Sdp. 237,5°), gelöst in 50 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck) werden mit 7 g eben destilliertem Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) versetzt, hierauf unter Kühlung mit fließendem Wasser und Umschwenken innerhalb einer halben Stunde 30 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesi) in 12—15 Portionen zugefügt und dann der Kolben — weiter mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen — 48 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird auf $^1/_2$ kg aus destilliertem Wasser hergestelltes Eis gegossen, 40 ccm Salzsäure (D. 1,19) zugegeben, $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, mit etwa 150 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung dreimal mit je 50 ccm 2 n/1-Natronlauge — bis zur Farblosigkeit derselben — extrahiert, die vereinigten alkalischen Auszüge nach Zusatz von ein wenig Tierkohle aufgekocht, filtriert, das Filtrat in der Kälte mit 2 n/1-Salzsäure angesäuert, 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der schwach braun gefärbte, aus derben rhombischen Krystallen bestehende Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure und festem Kali getrocknet. Menge: 6,6 g. Schmp. 98°. Umkrystallisation aus 15 ccm Benzol erhöhte den Schmelzpunkt auf 99°.

---

[1]) Ber. 32, 1517 (1899).
[2]) Dies. Journ. [2] 93, 19 (1916).
[3]) A. a. O.

Aus 20 ccm 60-prozent. Alkohol werden 4,9 g farbloser, derber bei 101° schmelzender Krystalle erhalten. Nochmalige Umkrystallisation aus 10 ccm Benzol-Benzin (1:1) oder aus 5 ccm Xylol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1346 g Subst.: 0,3690 g CO_2, 0,1018 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 74,95 H 8,39 Gef. C 74,77 H 8,46

Betreffs der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens dieses Ketons vgl. H. John, dies. Journ. [2] 137, 369 (1933).

4'-Nitro-5-acetyl-2-oxy-6-methyl-3-isopropyl-azobenzol

2,1 g p-Nitranilin, gelöst in 4,5 ccm Salzsäure (D. 1,19) und 4,5 ccm Wasser, werden bei 0° tropfenweise innerhalb von 15 Minuten mit 7,5 ccm n/10-Natriumnitrit unter lebhaftem Rühren versetzt, dann wird weitere 10 Minuten unter öfterem Umrühren in der Kältemischung stehen gelassen, 2,1 g Natriumacetat in 4,5 ccm Wasser zugefügt und die Flüssigkeit unter Rühren in eine Lösung von 2,9 g p-Acetothymol (Schmp. 127°) in 30 ccm 2-prozent. Natronlauge gegossen. Das sich hierbei ausscheidende Produkt wird nach 1-stündigem Stehen chlorfrei gewaschen und getrocknet. Umkrystallisation der so erhaltenen 4,4 g vom Schmp. 180° aus 38 ccm Benzol liefert 3,3 g brauner bei 194—196° schmelzender Nadeln. Nachfolgende Umkrystallisation aus 55 ccm Amylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 206°.

0,1639 g Subst.: 18,2 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{18}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 12,31 Gef. N 12,44

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Olivenöl und Vaseline, schwerer in Äther, Äthyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, fast nicht in Petroläther und Benzin, nicht in Alkalien.

Reduktion des 4'-Nitro-5-acetyl-2-oxy-6-methyl-3-isopropyl-azobenzols

1,2 g der oben erwähnten Azoverbindung (Schmp. 206°), aufgeschlämmt in 50 ccm Alkohol, werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 30 ccm 2n/1-Natronlauge und einer Lösung von 11 g Natriumhydrosulfit in 55 ccm Wasser portionsweise innerhalb von 10 Minuten versetzt. Dann wird der Alkohol verdampft, die zurückbleibende Flüssigkeit filtriert, mit konz. Essigsäure schwach angesäuert, nach 24-stündigem Stehen im Kühlschrank der Niederschlag so lange mit Wasser

gewaschen, bis eine Probe des Waschwassers durch Natriumnitrit nicht mehr gelb gefärbt wird und 12 Stunden getrocknet. Umkrystallisation der auf diese Weise erhaltenen 0,5 g aus 10 ccm Benzin liefert 0,4 g farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 100°. Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem früher hergestellten 2-Amino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol[1]) vom Schmp. 100° läßt keine Depression beobachten.

0,1848 g Subst.: 11,1 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,81

4'-Nitro-5-acetyl-2-oxy-3-methyl-6-isopropyl-azobenzol

Aus 2,1 g p-Nitranilin und 2,9 g p-Acetocarvacrol (Schmelzpunkt 101°) wie früher: 4,1 g vom Schmp. 160°. Aus 26 ccm Benzol 2 g gelbbrauner, bei 194° schmelzender Nadeln. Nachfolgende Umkrystallisation aus 130 ccm Amylalkohol und aus 300 ccm i-Propylalkohol erhöhen nicht den Schmelzpunkt.

0,1372 g Subst.: 15,2 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{18}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 12,31 Gef. N 12,42

Das Produkt löst sich leicht in Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Olivenöl und Vaseline, schwerer in Äther, Äthyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, fast nicht in Petroläther und Benzin, nicht in Alkalien.

Reduktion des 4'-Nitro-5-acetyl-2-oxy-3-methyl-6-isopropyl-azobenzols

Aus 1 g obengenannter Azoverbindung (Schmp. 194°), wie beschrieben: 0,4 g vom Schmp. 113°. Umkrystallisation aus 9 ccm Benzin liefert 0,35 g farbloser Nadeln. Schmp. 117°. Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem früher hergestellten 3-Amino-4-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol[2]) vom Schmp. 117° läßt keine Depression beobachten.

0,1794 g Subst.: 10,8 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,67

---

[1]) H. John, dies. Journ. [2] **137**, 359 (1933).
[2]) H. John, dies. Journ. [2] **137**, 373 (1933).

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Pl. 2 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany